

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Propionatos de uranilo con catión monovalente y divalente
($M^+ = Na^+, NH_4^+$ $M^{++} = Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++}$ y Zn^{++}) :
óxidos mixtos formados en los procesos de calcinación**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Victoria González García

Madrid, 2015



5324474166

T 1

546

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

616393144
i36281505

PROPIONATOS DE URANILO CON CATIÓN MONOVALENTE Y
DIVALENTE ($M^+ = Na^+, NH_4^+$; $M^{++} = Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++}$
y Zn^{++}); ÓXIDOS MIXTOS FORMADOS EN LOS PROCESOS
DE CALCINACIÓN.

MEMORIA

que, para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

María Victoria González García

Madrid, 1977

FACULTAD DE CIENCIAS

MADRID

Fondos de la Cátedra de
Química Inorgánica

Este trabajo ha sido realizado en el Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" del C.S.I.C., a su Director Prof. E. Gutierrez Ríos, expreso mi gratitud.

Agradezco al Dr. Bermudez Polonio, Director de esta memoria, su inestimable ayuda, sus consejos y orientaciones.

También quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. Rosa M^a Rojas, al Dr. José A. Herrero y a cuantos de algún modo han contribuido a la realización de este trabajo.

I N D I C E

I. INTRODUCCION

II. APARATOS Y REACTIVOS

- 2.1. Difracción de Rayos-X
- 2.2. Espectroscopía de fluorescencia de Rayos-X
- 2.3. Análisis térmico
- 2.4. Espectroscopía de absorción en el Infrarrojo
- 2.5. Análisis elemental orgánico
- 2.6. Espectrofotometría de absorción atómica
- 2.7. Reactivos

III. SINTESIS Y ANALISIS

- 3.1. Síntesis de los productos de partida
- 3.2. Propionatos de uranilo, metal divalente y sodio
 - A) Derivado de manganeso
 - B) Derivado de cobalto
 - C) Derivado de níquel
 - D) Derivado de cinc
- 3.3. Propionatos de uranilo, metal divalente y amonio
 - A) Derivado de manganeso
 - B) Derivado de cobalto
 - C) Derivado de níquel
 - D) Derivado de cinc

3.4. Análisis

3.4.1. Carbono, nitrógeno e hidrógeno

3.4.2. Sodio

3.4.3. Determinación de los metales divalentes por espectrofotometría de absorción atómica

3.4.4. Determinación de los metales divalentes y uranio por espectroscopía de fluorescencia de Rayos-X

IV. ANALISIS TERMICO

4.1. Propionatos de uranilo, metal divalente y sodio

A) Derivado de manganeso

B) Derivado de cobalto

C) Derivado de níquel

D) Derivado de cinc

4.2. Propionatos de uranilo, metal divalente y amonio

A) Derivado de manganeso

B) Derivado de cobalto

C) Derivado de níquel

D) Derivado de cinc

V. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION EN EL INFRARROJO

5.1. Vibraciones del ión uranilo

5.2. Vibraciones del ión propionato

5.3. Vibraciones del agua

5.4. Vibraciones del amonio

VI. CONCLUSIONES

VII. BIBLIOGRAFIA

I. INTRODUCCION

I.- INTRODUCCION

El estudio de los compuestos complejos de uranio constituye en la actualidad uno de los capítulos más importantes y extensos dentro de la química de este elemento, debido fundamentalmente a la importancia que desempeñan las reacciones de formación de complejos en la extracción del elemento de los minerales que lo contienen y en la purificación del mismo.

El uranio fue descubierto en 1789 por Klaproth, en la pechblenda de Johaumugeorgenstadt (Sajonia), sin embargo se puede decir, que el verdadero fundador de la química del uranio fue Péligot, que en 1841 consiguió aislar el elemento como tal.

Desde su descubrimiento hasta 1939, la química de este elemento carece casi por completo de importancia. Entre 1899 y 1927, Müller, Weilland, Rimbach, Dietrich, Burger y Courtois (1-6), obtienen una serie de sales de uranio sin otra finalidad que la puramente académica o de curiosidad científica, ya que los cristales de las sales de uranio en muchos casos, junto a su vistosa coloración, presentan propiedades poco comunes, tales como fluorescencia, transformaciones fotolíticas, etc.

En cuanto a la aplicación práctica de los deriva-

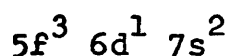
dos del uranio durante este periodo de tiempo, se limita a su utilización en pequeñas cantidades en la industria de la cerámica, el análisis químico y en la industria metalúrgica (7).

El comportamiento químico del uranio permaneció prácticamente ignorado hasta la llegada de la Era Atómica, entre 1938 y 1939. A partir de este momento y hasta nuestros días, su estudio es objeto de numerosas investigaciones, encaminadas fundamentalmente al aprovechamiento del uranio como fuente potencial de energía, tanto para usos pacíficos como en la industria de la guerra.

La importancia de estos estudios ha quedado plasmada en importantes publicaciones bibliográficas de carácter recopilativo y en un ingente número de monografías, relativas a las diversas ramas de la ciencia y de la tecnología que han surgido paralelamente a la industria nuclear. Entre las primeras podemos destacar la obra titulada "Proyecto Manhattan" (8), elaborada por la Comisión de Energía Atómica de los Estados Unidos, junto a los distintos volúmenes derivados de las conferencias sobre "usos pacíficos de la energía atómica", celebradas entre 1955 y 1964, bajo el patrocinio de las Naciones Unidas. Entre los tratados monográficos destacan los realizados por Seaborg y Katz (9), Kazk y Rabinowitch (10) y Chernyaew (11).

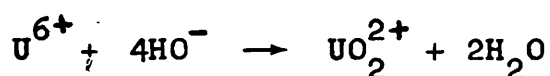
Actualmente, la preocupación mundial por aprovechar al máximo el uranio como fuente potencial de energía y el interés por conocer las propiedades útiles de sus derivados, imponen la necesidad de una investigación sistemática de los mismos, al objeto de facilitar un estudio más amplio de las propiedades químicas de este elemento.

La configuración electrónica más probable del átomo de uranio en estado fundamental es:

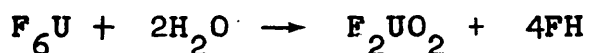


y sus propiedades químicas están determinadas en considerable extensión por la proximidad de los subniveles de energía 5f y 6d.

El uranio presenta cuatro estados de oxidación diferentes: U^{3+} ($5f^3$), U^{4+} ($5f^2$), U^{5+} ($5f^1$) y U^{6+} ($5f^0$) (12); sin embargo, los estados de oxidación más frecuentes son aquellos en los que el uranio actúa como tetravalente o hexavalente. El ión U^{6+} , en el cual el uranio presenta el estado de oxidación más elevado, es muy inestable en disolución acuosa debido a su alta carga, por lo que la mayoría de los derivados de uranio (VI) no contienen este catión sino el ión UO_2^{2+} , que puede ser considerado como un paso intermedio de la reacción de hidrólisis del ión U^{6+} :



La tendencia del uranio (VI) a formar el ión uranilo es tan grande que, en presencia de vapor de agua, el hexafluoruro de uranio reacciona para dar el hexafluoruro de uranilo:



El oxication uranilo, UO_2^{2+} posee características muy peculiares debidas tanto a su estructura como a su química.

Está perfectamente determinado que las sustancias dadoras de oxígeno, tales como éteres, forman diversos complejos de uranilo, mientras que los tioéteres no forman el enlace coordinado $\text{S}-\text{UO}_2$. Hay evidencia de que aunque existan átomos de azufre en moléculas que sean ligandos potenciales, la coordinación únicamente transcurre a través de átomos de oxígeno o nitrógeno. Parece ser, pues, que el ión uranilo se puede considerar como un ácido "duro" típico, de acuerdo con la clasificación de Pearson (13). Este hecho pone de manifiesto el interés que ofrece el estudio de complejos de uranilo con ligandos que tengan en su molécula algún átomo de oxígeno que pueda coordinarse con facilidad, como ocurre en el caso de complejos formados por el oxication uranilo con radicales de ácidos monocarboxílicos, en

les que, debido a la presencia de los dos átomos de oxígeno del grupo carboxilato, estas moléculas actúan como ligandos bidentados (14).

La coordinación se realiza en el plano normal al eje O-U-O. El número de ligandos situados en el plano ecuatorial puede ser 4, 5 ó 6, siendo este último el número máximo y más frecuente de ligandos coordinados en torno al ión uranilo, que da lugar a la existencia de un gran número de estructuras geométricas que no aparecen nunca en la química de coordinación de los iones metálicos de transición que pertenecen al bloque d.

Esta peculiaridad es de gran interés no sólo desde el punto de vista especulativo, sino también debido a las diversas aplicaciones que pueden ofrecer los derivados del uranio en el campo tecnológico.

Las distancias U-O en el ión lineal O-U-O, son muy cortas comparadas con cualquier distancia L-U observada en los derivados de uranio (VI) y con el tamaño del átomo de uranio. El ión UO_2^{2+} puede ser considerado, desde el punto de vista geométrico, como una partícula única (15).

Las investigaciones llevadas a cabo sobre la estructura y propiedades físicas de los derivados del ión uranilo indican, que en todos ellos el grupo uranilo con-

serva su estructura lineal (16,17). Al mismo tiempo se ha comprobado que las distancias O-U, los valores de las frecuencias de vibración de valencia y la susceptibilidad magnética del UO_2^{2+} dependen, en gran parte, de la naturaleza de los ligandos situados en el plano de coordinación.

Syrkin (18) supone que en el grupo uranilo además de los dobles enlaces U-O, existe una interacción dador-aceptor entre los pares de electrones no compartidos del átomo de oxígeno y los orbitales libres del átomo de uranio, que se traduce en un aumento del orden real de enlace U=O superior al de un doble enlace.

La posibilidad de que se formen tales enlaces, dependerá de los restantes enlaces formados por el átomo de uranio y de la naturaleza de los ligandos, ya que si éstos poseen un carácter fuertemente nucleofílico, la formación de este tipo de enlaces en el plano ecuatorial, creará una sobrecarga negativa sobre el átomo de uranio y por consecuencia se dificultará el desplazamiento de los electrones de los átomos de oxígeno del ión uranilo hacia el átomo de uranio, ya que la capacidad aceptora de este ión no es ilimitada. Se crea, de esta manera, una competencia entre los enlaces dador-aceptor formados por los ligandos en el plano ecuatorial y los enlaces O-U del grupo UO_2^{2+} . Esta teoría explica la inconstancia de las propiedades del oxication uranilo, tales como: la variación de la dis-

tancia O-U, que puede oscilar entre 1,69 y 2 Å (19); el desplazamiento de las frecuencias de vibración ν_1 y ν_3 en el espectro infrarrojo y la aparición en algunos casos de la vibración ν_2 inactiva en infrarrojo.

El uranio, tanto en su estado de valencia 4, como cuando actúa como catión hexavalente, tiene una gran tendencia a combinarse con el oxígeno, hecho que se pone de manifiesto no sólo por la formación del ión uranilo, sino también por la dificultad que entraña la reducción de sus óxidos para obtener el uranio metálico.

En la naturaleza, todos los minerales de uranio, por muy compleja que sea su composición, contienen oxígeno en su molécula. El sistema uranio-oxígeno es actualmente uno de los sistemas binarios más complejos desde el punto de vista químico y termodinámico. La gran cantidad de óxidos y el hecho de que las desviaciones de la estequiometría en ellos es más una regla que una excepción, dificulta el estudio de este sistema.

Los principales óxidos de uranio termodinámicamente estables son: UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 y UO_3 ; junto a los metaestables que responden a las fórmulas U_3O_7 y U_2O_5 .

El dióxido de uranio es particularmente importante, ya que en estado puro se utiliza como combustible en

los reactores nucleares. El UO_2 presenta una estructura cúbica, tipo fluorita, con un parámetro de celdilla $a=5,47 \text{ \AA}$ (20).

El dióxido de uranio se caracteriza por su gran facilidad para disolver oxígeno en su red, dando lugar a la formación de óxidos no estequiométricos que responden a la fórmula UO_{2+x} . El valor de x oscila entre 0,17 y 0,244. La celdilla unidad del UO_2 , se contrae a medida que aumenta el contenido de oxígeno en la red; esta contracción es debida a la presencia de U^{5+} , formado por oxidación, el cual es más pequeño que el ión U^{4+} .

El UO_{2+x} está en equilibrio, en presencia de oxígeno, con el U_4O_9 . Cuando se sobrepasa el valor límite establecido para x , 0,244, se obtiene el nuevo óxido, U_4O_9 , donde la relación molar O:U tiene un valor de 2,25. Esta transformación implica una ordenación de los átomos de oxígeno intersticiales del UO_{2+x} , y se caracteriza por ir acompañada de una considerable pérdida de entropía.

En el diagrama de difracción de Rayos-X del U_4O_9 se observan las líneas características del dióxido de uranio, junto a unas líneas nuevas, muy débiles, que indican la presencia de una superestructura, como se ha podido comprobar por difracción de neutrones (21). Los átomos de oxígeno X ocupan exactamente las mismas posiciones que ocupaban en la

red del UO_{2+x} . El U_4O_9 es un compuesto cúbico que pertenece al grupo espacial $I43d$ y que tiene un parámetro de celdilla $a=21,77 \text{ \AA}$, equivalente aproximadamente a cuatro veces el del dióxido de uranio.

Además del U_4O_9 cúbico, se conoce la existencia de una fase cristalina que pertenece al sistema romboédrico y cuyas constantes cristalográficas son: $a=5,4438 \text{ \AA}$ y $\alpha=90,078 \text{ \AA}$ (22).

Por oxidación a 200°C del UO_2 se forma un nuevo óxido de uranio que responde a la fórmula U_3O_7 en el cual la relación O/U puede oscilar entre 2,3 y 2,4. De este óxido se conocen tres formas cristalográficas diferentes. Todas ellas son tetragonales, y sus parámetros de celdilla guardan una relación a/c que oscila entre 0,98 y 1,017, y depende de la temperatura de formación (23).

Otro óxido de uranio en el cual la relación O/U es 2,5 ha sido identificado por Leroz y Tridod (24), como un compuesto metaestable con estructura hexagonal y parámetros de celdilla $a=3,996 \text{ \AA}$ y $c=4,117 \text{ \AA}$.

El óxido uranoso-uránico, U_3O_8 merece una especial atención, por estar estrechamente relacionado con los productos obtenidos durante el tratamiento térmico de los compuestos cuyo estudio y caracterización constituye el te-

ma de trabajo de esta memoria, siendo en algún caso el único producto obtenido como residuo de calcinación. El óxido uranoso-uránico se presenta en tres formas cristalográficas distintas. La fase comunmente encontrada es $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$, que cristaliza en el sistema ortorrómbico con parámetros de celdilla $a=6,72 \text{ \AA}$, $b=11,96 \text{ \AA}$ y $c=4,15 \text{ \AA}$ y pertenece al grupo espacial $C2mm$ (25).

La segunda forma del U_3O_8 , designada como $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ ha sido descrita por Hoekster y Col (26), como una celdilla ortorrómbica con parámetros $a=7,05 \text{ \AA}$, $b=11,42 \text{ \AA}$ y $c=8,29 \text{ \AA}$. Esta forma cristalográfica del óxido uranoso-uránico puede ser obtenida por calentamiento del $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ a 1350°C y a una presión de oxígeno de una atmósfera.

Karkhanaralla y George (27) identifican la fase $\gamma\text{-U}_3\text{O}_8$, pero según Loopstra (28) esta fase es idéntica a la $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$.

Además de las formas ya citadas, el U_3O_8 puede dar por calefacción a temperaturas superiores a los 880°C , el óxido no estequiométrico que responde a la fórmula U_3O_{8-z} ; el valor z depende de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno (29).

El diagrama de fases del sistema uranio-oxígeno es muy complicado, debido fundamentalmente a las reaccio-

nes que sus óxidos sufren en función de la temperatura y de la presencia de oxígeno. Cabe destacar que a 1123°C existe un punto cuádruple en el que en presencia de oxígeno se encuentran en equilibrio las fases UO_{2+x} , U_4O_9 y U_3O_{8-z} .

El UO_3 se presenta bajo seis polimorfos diferentes, presentando estructura hexagonal, cúbica, monoclinica, triclinica, ortorrómbica y se conoce también una fase amorfa (30, 31, 32, 33, 34).

En la última década los óxidos mixtos de actínidos y diversos metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición han recibido una gran atención. Este interés se debe principalmente a la aplicación de estos óxidos y de sus distintas fases tanto en Química Inorgánica, como en tecnología nuclear. Como ejemplo podemos citar la aplicación de este tipo de óxidos en la televisión en color, y el uso de óxidos mixtos de plutonio y uranio como combustible en reactores nucleares rápidos. Al mismo tiempo, el interés puramente científico en este campo ha aumentado considerablemente.

En el sistema óxido de uranio-óxido alcalino, se han aislado diferentes "uranatos" que responden a las fórmulas generales: $\text{M}_2\text{U}_6\text{O}_{19}$, $\text{M}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$, $\text{U}_2\text{O}_7\text{M}_2$, UO_4M_2 y UO_5M_4 (35). La preparación de estos óxidos ternarios se realiza haciendo reaccionar el óxido de uranio con el correspondien-

te hidróxido o carbonato alcalino, a temperaturas comprendidas entre 400°C y 1300°C . Debido a las temperaturas elevadas a que ocurren algunas de estas reacciones, se puede sustituir en algunos casos el carbonato o el hidróxido por el óxido metálico.

La estabilidad térmica de estos uranatos depende de la relación uranio-metal presente en el compuesto y, a su vez, es función del radio iónico del metal alcalino (36).

De todos los poliuranatos alcalinos, el diuranato sódico, $\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}$, presenta para nosotros un gran interés por ser uno de los productos obtenidos durante el proceso de descomposición térmica de los compuestos estudiados en esta memoria.

El diuranato sódico aparece como un sólido cristalino, al calentar mezclas de óxido de uranio y carbonato sódico, o bien al calcinar compuestos tales como: propionato de uranilo y sodio, succinato de uranilo y sodio, butirato de uranilo y sodio, glutarato de uranilo y sodio, benzoato de uranilo y sodio, compuestos todos ellos en que la relación molar uranio/sodio es 1:1, por encima de los 850°C (37,38,39). La estructura cristalina del diuranato sódico puede ser considerada como una superestructura del U_3O_8 , en la cual los átomos de uranio están ligeramente desplazados de sus posiciones hexagonales iniciales en la

celdilla unidad. El $U_2O_7Na_2$ da lugar, por calefacción, a compuestos no estequiométricos deficitarios de oxígeno que responden a la fórmula $U_2O_{7-x}Na_2$; el valor límite de x es 0,5. La pérdida de oxígeno no modifica la estructura del compuesto (40).

Los óxidos de manganeso, níquel, cobalto y cinc, reaccionan a elevadas temperaturas con los óxidos de uranio para dar óxidos mixtos de fórmulas generales: $U_3O_{10}M$ y UO_4M . La estabilidad térmica de estos compuestos depende, como en el caso de los "uranatos" alcalinos, de la relación uranio-metal presente en ellos, sólo que en este caso la estabilidad aumenta a medida que disminuye la relación molar U/M, siendo los triuranatos menos estables que los correspondientes uranatos (41).

Ippolitova (42), obtiene el triuranato de cinc, calcinando mezclas de óxido uranoso-uránico y óxido de cinc, en relaciones molares U:M = 3:1, 2:1 y 1:1, aislando en todos los casos $U_3O_{10}Zn$, identificado mediante difracción de Rayos-X como un compuesto cristalino con simetría hexagonal y con parámetros de celdilla: $a=7,56 \text{ \AA}$ y $c=16,38 \text{ \AA}$.

Brissi (43) obtiene el triuranato de manganeso, cobalto, níquel y cobre, calcinando al aire mezclas de los correspondientes óxidos metálicos con U_3O_8 a 700°C . Las reacciones entre el óxido de uranio y los óxidos de cobal-

to, níquel, manganeso y cobre son muy lentas y durante la reacción se produce una ligera ganancia de oxígeno. Considera el autor estos derivados como compuestos pseudo-hexagonales, pero con los parámetros propuestos no es posible asignar todas las reflexiones observadas en los diagramas de difracción de Rayos-X.

Marshall y Gill (44) aislan el triuranato de níquel y el de cobre en los sistemas: $\text{CuO} - \text{U}_3\text{O}_8 - \text{SO}_4\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiO} - \text{U}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O} - \text{SO}_4\text{H}_2$, a baja presión y a 300°C de temperatura.

Hoekstra y Marshall (41) preparan los triuranatos de manganeso, níquel, cobalto, cobre y cinc por calefacción al aire de mezclas de óxidos en relación molar $\text{U/M} = 3:1$. Los triuranatos de níquel, cobre y cinc los obtienen como compuestos estequiométricos, no ocurriendo así con los de manganeso y cobalto que aparecen como deficitarios de oxígeno.

Los monouranatos de manganeso y cobalto los obtienen por ignición en aire, a temperaturas próximas a 1000°C , de mezclas U_3O_8 y Co_2O_3 ó Mn_2O_3 con relación molar $\text{U:M} = 1:1$. Los monouranatos de cinc y de níquel, sólo se aislan al calentar a temperaturas superiores a los 1000°C , trabajando a presiones superiores a 40 Kbar, las mezclas equimoleculares de óxido de uranio y óxido metálico. Hasta

el momento, estos monouranatos no han podido ser aislados por calcinación al aire de las mezclas de sus óxidos.

Cuando los triuranatos de estos metales de transición se calientan por encima de su temperatura de estabilidad, entre 850°C y 1000°C , se descomponen, dando lugar en el caso de los derivados de cobalto y manganeso a la formación del correspondiente uranato; el exceso de uranio aparece en forma de óxido uranoso-uránico.

Los monouranatos de manganeso y cobalto son isoestructurales con el monouranato de magnesio. Cristalizan en el sistema ortorrómbico, con parámetros de celdilla muy próximos.

El monouranato de magnesio experimenta a temperaturas superiores a 1000°C una pérdida gradual de oxígeno, dando lugar a la formación de compuestos que responden a la fórmula $\text{Mg}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$. Esta pérdida de oxígeno va acompañada de un cambio en la estructura cristalina, dando lugar a una simetría cúbica tipo fluorita, con un parámetro de celdilla muy próximo al del UO_2 , y cuyo valor es una función que depende de los valores de x e y (45, 48, 49).

Parece ser probable, que tanto el monouranato de manganeso como el de cobalto experimentan reacciones similares a altas temperaturas, originando compuestos defici-

rios en oxígeno.

S. Kelmmer Sach (46,47) aísla por calcinación de una mezcla de monouranato de cobalto y dióxido de uranio entre 400 y 900°C, un nuevo compuesto de fórmula CoU_2O_6 con estructura hexagonal y que contiene uranio (IV) y uranio (VI), que posiblemente se podría originar por calefacción del monouranato de cobalto.

En esta memoria se da cuenta de la síntesis, caracterización y estudio por espectroscopía infrarroja, difracción de Rayos-X y análisis térmico, de una nueva serie de derivados de uranio (VI) con ácido propiónico, inéditos en la bibliografía. La fórmula y el nombre de cada uno de los compuestos estudiados aparecen en la tabla I.

Los derivados de amonio, se han elegido con el fin de obtener relaciones uranio(VI)/metal divalente = 3:1, compuestos que deberán dar por calcinación triuranatos metálicos puros, cuyo comportamiento térmico se pretende estudiar detalladamente.

Los derivados con sodio nos permitirán en primer lugar, obtener a temperaturas próximas a 700°C, un sistema formado por: $\text{U}_3\text{O}_8 - \text{MO} - \text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$. Es decir, puesto que el diuranato sódico no experimenta transformación alguna hasta

1300°C, una relación uranio(VI)/metal divalente = 2/1, que podría conducir a la formación de diuranatos metálicos, compuestos no aislados hasta ahora y, en segundo lugar, nos permitiría determinar las posibles reacciones entre los uranatos metálicos y el diuranato sódico, que podrían conducir a la formación de óxidos triples de uranio, a elevadas temperaturas.

T A B L A I

COMPUESTOS DE URANIO ESTUDIADOS EN LA PRESENTE MEMORIA

$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{MnNa} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Trisdioxotris propionato uranato (VI) de manganeso (II) y sodio hexahidrato.
$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{CoNa} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Trisdioxotris propionato uranato (VI) de cobalto (II) y sodio heptahidrato.
$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{NiNa} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Trisdioxotris propionato uranato (VI) de níquel (II) y sodio heptahidrato.
$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{ZnNa} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Trisdioxotris propionato uranato (VI) de cinc y sodio octohidrato.
$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{MnNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Trisdioxotris propionato uranato (VI) de manganeso (II) y amonio hexahidrato.
$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{CoNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Trisdioxotris propionato uranato (VI) de cobalto (II) y amonio hexahidrato.
$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{NiNH}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Trisdioxotris propionato uranato (VI) de níquel (II) y amonio heptahidrato.
$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{ZnNH}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Trisdioxotris propionato uranato (VI) de cinc y amonio octohidrato.

II. A P A R A T O S Y R E A C T I V O S

II. APARATOS Y REACTIVOS

2.1. Difracción de Rayos-X

Los diagramas de difracción de Rayos-X se han obtenido con un equipo Philips, provisto de un generador de 2 Kw, modelo PW 1310/00, con rectificación de onda completa, utilizando, en función de la naturaleza de la muestra, las radiaciones $\text{CuK}\alpha$ y $\text{FeK}\alpha$ filtradas, y trabajando a 40 Kv. y 20 mA. ó a 30 Kv. y 10 mA, respectivamente. La cámara empleada ha sido la de Debye-Scherrer de 114,83 mm de diámetro; las muestras se colocaron en capilares de vidrio Lyndeman de 0,3 mm de diámetro (50).

La lectura de los diagramas se hizo con ayuda de un visor Guinier de la firma Enraf-Nonius, modelo Y886, de cinco aumentos, con el que se logra una precisión en la lectura de 0,02 mm.

Para la obtención de los difractogramas se empleó un goniómetro vertical Philips, modelo 1050/25, provisto con un monocromador curvo de FLi , de la firma American Research Metal, con el que se logra tener una resolución espectral muy grande y evita el empleo de filtros, mejorando considerablemente la relación pico/fondo. La rendija de divergencia y la receptora utilizadas fueron las de un grado de apertura.

La velocidad del goniómetro y la constante de tiempo se programaron de manera que el producto de ambas fuera siempre igual a la unidad.

2.2. Espectroscopía de fluorescencia de Rayos-X

Los análisis espectrométricos por fluorescencia de Rayos-X se han realizado empleando un espectrómetro Philips, modelo PW 1540 de 2 Kw. de potencia con cámara de vacío incorporada, provisto de un tubo de Rayos-X FA-100 con ánodo de plata, un cristal analizador de topacio, tallado paralelamente al plano (303) ($2d=1,353 \text{ \AA}$) y un detector de centelleo con una tensión de trabajo de 900 V. El colimador Solter de entrada al cristal analizador tiene una distancia entre las láminas de 160μ .

Para la preparación de las muestras y patrones se utilizó un homogeneizador tipo "Vibromill". Las briquetas se obtuvieron mediante una prensa hidráulica Herzog, modelo HPT-40 de 40 Tm/cm^2 , con dispositivo programador de tiempo de prensado.

2.3. Análisis térmico

Para los estudios de Análisis Térmico Diferencial (ATD), se ha empleado un equipo Delthatherm, modelo D-2000R, de la firma Technical Equipment Corporation, dotado con hor-

nos para trabajar hasta 1600°C , a 17 velocidades de calentamiento diferentes, desde 2°C/mm , hasta 20°C/mm . El portamuestras utilizado es de material refractario y está condicionado de manera que permite trabajar en atmósfera controlada y con cuatro muestras simultáneamente. Los termopares que hemos utilizado son de platino/platino-rodio. Como sustancia de referencia se utilizó en todos los casos Al_2O_3 previamente calcinada a 1000°C y tamizada en un tamiz número 270 (ASTM) de $0,53\text{ mm/luz}$.

La velocidad de calentamiento seleccionada para la obtención de las curvas de ATD fue de 10°C/mm y la cantidad de muestra empleada de 20 a 30 mg, en cada caso.

Los análisis termogravimétricos (TG) se realizaron en un aparato Delthatherm D-4000, diseñado para trabajar conjuntamente con la unidad básica Delthatherm D-2000R anteriormente descrita. Las velocidades de calefacción, indicación y programación de temperaturas vienen determinadas por dicha unidad básica. Este equipo va dotado de una electrobalanza ultrasensible, de cero automático, tipo Cahn. El horno es de tipo vertical de inconel. El tubo colgador de la cápsula portamuestras es de cuarzo, y las cápsulas de platino. El tarado de la balanza se realiza electrónicamente, una vez que ha sido inicialmente calibrada.

Las cantidades de muestra empleadas en cada ex-

perencia han oscilado entre 6 y 8 mg. La sensibilidad programada en la realización de las curvas termogravimétricas representa un cambio de peso de 4 mg/25,4 cm.

Como parte complementaria del equipo de análisis térmico para la calcinación directa de las muestras, se ha utilizado un horno de cámara Heraeus, modelo 195K, con ajuste automático de temperatura hasta 1450°C, provisto de termopares de platino/platino-rodio y resistencia de barras de silita.

2.4. Espectroscopía de absorción en el infrarrojo

Los espectros de absorción en el infrarrojo han sido realizados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 235. Han sido registrados en la zona 4000-200 cm⁻¹, tanto en pastilla de bromuro potásico, como en suspensión de mujol. No se ha observado que las muestras sean alteradas por la acción del bromuro alcalino.

2.5. Análisis elemental orgánico

Para las determinaciones del carbono e hidrógeno se ha empleado un analizador de la firma Coleman (USA), modelo 33. Es un equipo totalmente automático, adecuado para la combustión y determinación de carbono e hidrógeno en muestras disociables a temperaturas por debajo de 1100°C.

Tiene la ventaja sobre los métodos manuales de reproducir exactamente las condiciones esenciales del análisis. Permite la determinación del contenido en carbono e hidrógeno con un margen de error de 0,3%.

El contenido en nitrógeno de las muestras se ha determinado en un analizador Coleman, modelo 29A. Es un instrumento automático para la determinación rápida, mediante el método de Dumas (51), del contenido en nitrógeno de compuestos disociables a temperatura por debajo de 1100°C . El orden de error de los resultados oscila alrededor del 0,2%.

2.6. Espectrofotometría de absorción atómica

Para la determinación de manganeso, cobalto, níquel, cinc y sodio, se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica preparado para emisión, de la firma PYE UNICAN, modelo SP-90 serie 2.

Las condiciones de trabajo se establecieron de acuerdo con el elemento a determinar.

2.7. Reactivos

Los reactivos empleados en las diversas síntesis y análisis han sido los siguientes:

Trióxido de uranio, UO_3 , obtenido por calcinación de lecho fluidizado, suministrado por la división de materiales de la Junta de Energía Nuclear.

Acido propiónico (T. Schuchardt); carbonato de manganeso, carbonato de cobalto, carbonato de níquel, carbonato de cinc (C. Erba); hidróxido sódico (Merck) e hidróxido amónico (Probus).

Las sustancias empleadas como patrones en los diversos análisis por difracción y espectroscopía de fluorescencia de Rayos-X han sido Wolframio (T. Schuchardt); óxido de manganeso, óxido de cobalto, óxido de níquel y óxido de cinc (Merck) y óxido de uranio, U_3O_8 , (J.E.N.).

III. S I N T E S I S Y A N A L I S I S

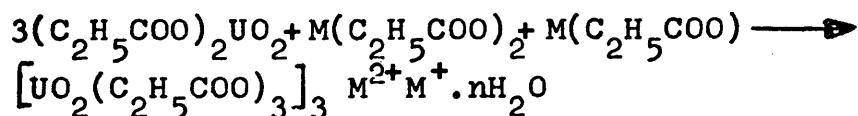
III. SINTESIS Y ANALISIS

La preparación de los compuestos estudiados en la presente memoria, que aparecen descritos en la tabla I, se ha realizado según el procedimiento general de síntesis que detallamos a continuación:

Los complejos de uranilo de fórmula general: $[UO_2(C_2H_5COO)_3]_3 M^{2+} M^+. nH_2O$, se han obtenido haciendo reaccionar propionato de uranilo y propionato del metal divalente con el correspondiente propionato alcalino o amónico.

La síntesis se ha llevado a cabo en medio acuoso, con un ligero exceso de ácido propiónico, para evitar la posible hidrólisis del ión uranilo. La temperatura se ha mantenido durante toda la reacción en torno a $80^\circ C$.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Dejando en reposo las disoluciones en ausencia de luz, del seno de las mismas se aíslan las correspondientes sales complejas.

3.1. Síntesis de los productos de partida

Algunos de los productos de partida que intervienen en la síntesis de estos derivados no se encuentran comercializados, por lo que ha sido necesario obtenerlos en nuestro laboratorio previamente.

El propionato de uranilo se ha preparado a partir del trióxido de uranio y del ácido propiónico (52,53). Sobre una disolución acuosa y caliente de ácido propiónico (la temperatura no debe superar los 70°C), se añade poco a poco el trióxido de uranio finamente dividido, agitando constantemente durante todo el tiempo que dura la adición.

De esta disolución se aíslan los cristales del dióxido bis propionato diaquo uranio (VI), que presentan el aspecto de tablas rómbicas de color amarillo intenso y muy brillantes. El producto ha sido analizado dando los siguientes resultados:

Calculado para $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

% de carbono	15,93
% de hidrógeno	3,12
% de U_3O_8	62,07

Experimental:

% de carbono	15,87
% de hidrógeno	3,07
% de U_3O_8	62,01

Para obtener los propionatos de manganeso, cobalto, níquel y cinc, se trataron los correspondientes carbonatos con ácido propiónico, en medio acuoso y en caliente hasta la total eliminación del dióxido de carbono (54). Las disoluciones, una vez filtradas, se concentraron en un baño maría y posteriormente se dejaron en reposo.

Los propionatos de manganeso y cinc cristalizan en forma de láminas color blanco rosado y en forma de cristales romboédricos, blancos y brillantes, fácilmente exfoliables, respectivamente. Para aislar los propionatos de cobalto y níquel ha sido preciso llevar las disoluciones casi a sequedad. El propionato de cobalto cristaliza en forma de agujas de color rojo violeta intenso, mientras que el propionato de níquel se obtiene como un polvo de color verde pálido.

Los propionatos de sodio y amonio se obtuvieron tratando una disolución del correspondiente hidróxido con ácido propiónico, hasta la total neutralización.

De las disoluciones se aísla el propionato sódico en forma de agujas blancas y brillantes, cuando transcurren dos o tres días. Los cristales de propionato amónico han sido aislados al cabo de tres semanas, cristalizando en láminas blancas y brillantes que presentan una gran tendencia a captar el agua del ambiente.

Debido a la gran dificultad que existe para aislar los propionatos de cobalto y níquel, así como el propionato amónico, para realizar la síntesis de los complejos que se estudian en la presente memoria se ha trabajado con disoluciones de estos compuestos, procurando siempre que las relaciones molares empleadas fueran las estequiométricas.

3.2. Propionatos de uranilo, metal divalente/sodio

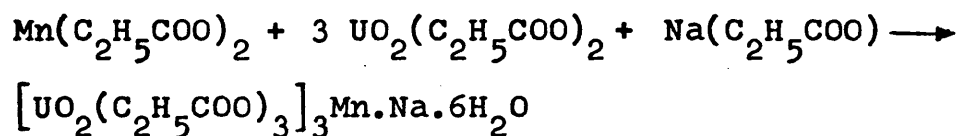
A) Derivado de manganeso: $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Mn.Na.6H}_2\text{O}$ (trisdioxo-tris propionato uranato (VI) de manganeso (II) y sodio hexahidrato).

Este compuesto se ha sintetizado haciendo reaccionar propionato de manganeso, propionato de uranilo y propionato sódico en medio acuoso ligeramente ácido para evitar la posible hidrólisis del ión uranilo.

Sobre la disolución de propionato de manganeso caliente, se agrega el propionato de uranilo muy dividido.

La temperatura durante el proceso de reacción debe mantenerse en torno a 70°C, y es aconsejable agitar constantemente la disolución. La disolución de propionato de uranilo y manganeso se filtra, y sobre el filtrado caliente se va agregando poco a poco el propionato sódico, que previamente ha sido disuelto en agua.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Una vez que se ha agregado el propionato sódico, la disolución se deja en reposo durante varios días. A los 4 ó 5 días comienza a aparecer en el seno de la disolución cristales que presentan un aspecto semejante a prismas romboédricos de color amarillo pálido, transparentes y brillantes. Los cristales fueron filtrados, lavados y secados en corriente de aire.

Los resultados obtenidos en el análisis químico son los siguientes:

Calculados para $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Mn.Na.6H}_2\text{O}$:

% de carbono 19,60

% de hidrógeno	3,44
% de uranio	43,19
% de manganeso	3,32
% de sodio	1,39

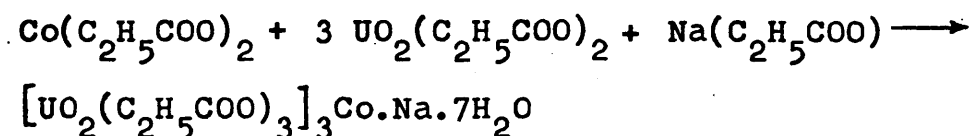
Experimentales:

% de carbono	19,68
% de hidrógeno	3,39
% de uranio	43,28
% de manganeso	3,36
% de sodio	1,38

F) Derivado de cobalto: $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Co.Na.7H}_2\text{O}$ (tris-dioxo-tris propionato uranato (VI) de cobalto (II) y sodio heptahidrato).

La preparación de esta sal se ha realizado de manera análoga a la del compuesto anteriormente descrito. A la disolución caliente de propionato de cobalto de le fue agregando lentamente y agitando, el propionato de uranilo; sobre la disolución así obtenida, y una vez filtrada, se agregó el propionato sódico. La relación molar presente en esta disolución, U:Co:Na, es 3:1:1.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Los cristales presentan un color anaranjado brillante; son muy solubles en agua y en alcohol y muy insolubles en éter, tetracloruro de carbono y sulfuro de carbono. Los resultados del análisis químico se dan a continuación:

Calculados para $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Co}.\text{Na}.7\text{H}_2\text{O}$:

% de carbono	19,34
% de hidrógeno	3,52
% de uranio	42,62
% de cobalto	3,52
% de sodio	1,37

Experimental:

% de carbono	19,66
% de hidrógeno	3,41
% de uranio	42,90
% de cobalto	3,54
% de sodio	1,39

Para determinar el contenido de agua de la sal,

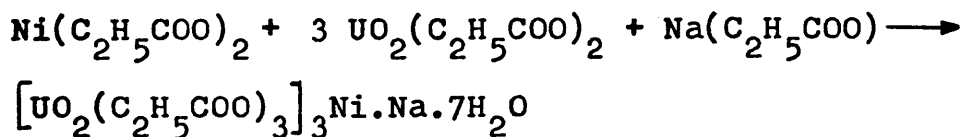
se han tenido en cuenta los datos suministrados por el análisis termogravimétrico.

C) Derivado de níquel: $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Ni.Na.7H}_2\text{O}$ (tris-dioxo-tris propionato uranato (VI) de níquel (II) y sodio heptahidrato).

La síntesis de esta sal se ha llevado a cabo haciendo reaccionar el propionato de níquel con propionato de uranilo y propionato sódico.

A la disolución acuosa del propionato de níquel caliente, se va agregando lentamente la disolución del diaquo propionato de uranilo, agitando constantemente durante todo el proceso de adición. A la disolución obtenida, se le agrega poco a poco el propionato sódico. La temperatura debe mantenerse durante toda la síntesis alrededor de 70°C .

El esquema de reacción es:



El propionato de uranilo, níquel y sodio cristaliza en forma de prismas distorsionados, de color ver-

de manzana brillante. Los cristales fueron filtrados, lavados con agua fría y secados al aire. Son muy solubles en disolventes polares, e insolubles en disolventes no polares.

Los resultados del análisis químico son:

Calculado para $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Ni.Na.7H}_2\text{O}$:

% de carbono	19,34
% de hidrógeno	3,52
% de uranio	42,63
% de níquel	3,50
% de sodio	1,37

Experimental:

% de carbono	19,24
% de hidrógeno	3,30
% de uranio	42,84
% de níquel	3,47
% de sodio	1,36

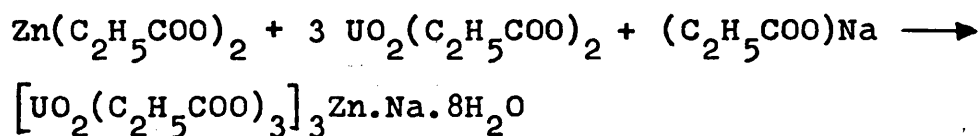
D) Derivado de cinc: $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Zn.Na.8H}_2\text{O}$ (tris-dioxo-tris propionato uranato (VI) de cinc y sodio octohidrato).

La preparación de este compuesto se ha realizado

por reacción directa entre soluciones de propionato de cinc, propionato de uranilo y propionato sódico.

A la disolución acuosa, ligeramente ácida, de propionato de cinc se le agrega el propionato de uranilo finamente dividido. La disolución resultante una vez filtrada, se deja en reposo durante veinticuatro horas. Al cabo de las mismas se le agrega, en caliente, el propionato sódico.

La reacción que tiene lugar es:



La relación molar empleada, U:Zn:Na, ha sido 3:1:1 tanto en la síntesis de este complejo como en las ya descritas anteriormente. A pesar de que Gargliardi y Col. (55) aconsejan la presencia de un exceso de metal divalente cuando sintetizan complejos similares con ácido acético, ésto no es aconsejable, ni en el caso de los derivados de manganeso ni en el caso de los derivados de cinc, ya que los propionatos de manganeso y cinc son relativamente poco solubles, y la presencia de un exceso de cualquiera de los dos metales divalentes, da lugar a que apa-

rezcan cristalizados los propionatos correspondientes conjuntamente con los complejos. Para unificar el procedimiento de síntesis no se ha utilizado tampoco un exceso de cobalto o níquel, en la síntesis de los complejos que contienen dichos elementos.

El propionato de uranilo, cinc y sodio cristaliza en forma de cristales rómbicos, amarillos y con gran brillo. Estos cristales, que se han lavado con agua fría y secado en corriente de aire, fueron analizados, dando los siguientes resultados:

Calculados para $[(C_2H_5COO)_3UO_2]_3Zn.Na.8H_2O$:

% de carbono	19,06
% de hidrógeno	3,58
% de uranio	42,01
% de cinc	3,84
% de sodio	1,35

Experimental:

% de carbono	19,25
% de hidrógeno	3,27
% de uranio	42,10
% de cinc	3,85
% de sodio	1,36

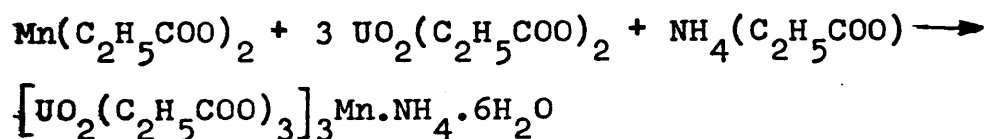
3.3. Propionatos de uranilo, metal divalente/amonio

A) Derivado de manganeso: $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Mn.NH}_4.6\text{H}_2\text{O}$ (tris-dioxo-tris propionato, uranato (VI) de manganeso (II) y amonio hexahidrato).

Para la obtención de esta sal se ha partido del propionato de manganeso, del propionato de uranilo y del propionato amónico.

El propionato de manganeso en disolución acuosa, con un ligero exceso de ácido propiónico, se hace reaccionar en caliente; la temperatura no debe superar los 70°C , con el dioxo-tris propionato diaquo uranato (VI). La disolución resultante se filtra y, en caliente, se le agrega lentamente el propionato amónico agitando constantemente, durante todo el proceso de adición.

La reacción que se produce se ajusta al siguiente esquema:



La disolución se deja en reposo en ausencia de luz. A las tres o cuatro horas aparecen en la misma unos

cristales de color amarillo y de gran brillo, que cristalizan generalmente agrupados y que presentan una forma geométrica parecida a prismas rectangulares. Los cristales fueron filtrados, lavados con agua fría y secados al aire. Son muy solubles en agua, en alcohol e insolubles en sulfuro de carbono y tetracloruro de carbono.

El propionato de uranilo manganeso y amonio, una vez seco, fue analizado, encontrándose los resultados siguientes:

Calculado para $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Mn.NH}_4.6\text{H}_2\text{O}$:

% de carbono	19,66
% de hidrógeno	3,70
% de nitrógeno	0,85
% de uranio	43,32
% de manganeso	3,33

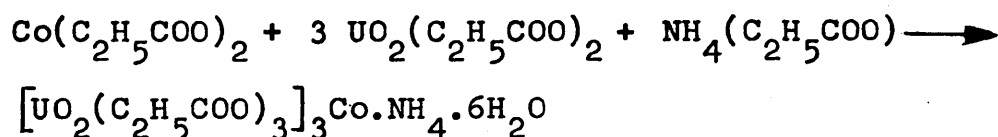
Experimental:

% de carbono	19,60
% de hidrógeno	3,58
% de nitrógeno	0,86
% de uranio	43,47
% de manganeso	3,35

B) Derivado de cobalto $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Co.NH}_4.6\text{H}_2\text{O}$ (tris-dioxo-tris propionato uranato (VI) de cobalto (II) y amonio hexahidrato).

Sobre una disolución acuosa y caliente de propionato de cobalto, se añade una disolución de diaquo propionato de uranilo, acidulando la solución obtenida con una pequeña cantidad de ácido propiónico. La reacción se ha realizado manteniendo la temperatura en torno a 70°C y agitando constantemente durante el proceso.

La disolución obtenida se dejó en reposo durante horas; después se filtró y, sobre el filtrado caliente, se agregó poco a poco el propionato amónico. La reacción que se produce es la siguiente:



Los cristales aparecen en la disolución pasadas tres o cuatro horas, presentando un color rojo anaranjado intenso y brillante. Estos cristales se filtraron, se lavaron en agua muy fría y se secaron en corriente de aire. A medida que van perdiendo la humedad, los cristales cambian de color, perdiendo brillo y tomando un color naranja muy definido.

El propionato de cobalto y amonio así obtenido, una vez seco, fue analizado cuantitativamente. Los resultados del análisis son los siguientes:

Calculados para $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Co.NH}_4.6\text{H}_2\text{O}$:

% de carbono	19,61
% de hidrógeno	3,69
% de nitrógeno	0,84
% de uranio	43,22
% de cobalto	3,57

Experimentales:

% de carbono	19,64
% de hidrógeno	3,62
% de nitrógeno	0,85
% de uranio	43,49
% de cobalto	3,61

Para la determinación del contenido de agua en la molécula se han tenido en cuenta, como en los casos anteriores, los resultados del análisis termogravimétrico.

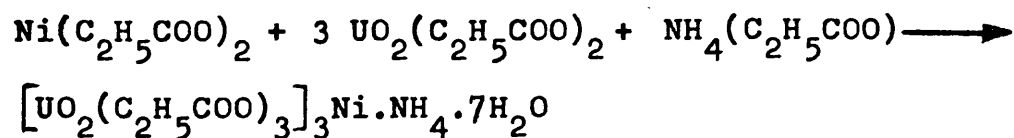
C) Derivado de níquel $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Ni.NH}_4.7\text{H}_2\text{O}$ (tris-dioxo-tris propionato uranato (VI) de níquel (II) y amonio heptahidrato).

Su síntesis se realiza haciendo reaccionar el propionato de níquel, obtenido por el método descrito por Davis y Logan (56), con propionato de uarnilo hidratado. Sobre la solución formada se agrega el propionato amónico.

Se mezclan las dos primeras soluciones acuosas de los propionatos, aciduladas con ácido propiónico, agitando constantemente y manteniendo la temperatura en torno a 70°C. Una vez obtenida esta disolución se agrega lentamente el propionato amónico, procurando mantener las condiciones descritas.

Las cantidades empleadas de cada propionato han sido las necesarias para que la relación molar U:Ni:NH₄ fuera 3:1:1.

La reacción que se verifica está de acuerdo con el siguiente esquema:



Una vez filtrada la disolución, se deja en reposo durante varias horas, pasadas las cuales, se observa en el seno de la disolución la presencia de pequeños cristales de color verde amarillento, que cristalizan forman-

do agrupaciones y que presentan un brillo intenso. Estos cristales fueron lavados con agua fría y secados al aire. Son muy solubles en agua, solubles en alcohol e insolubles en tetracloruro de carbono y sulfuro de carbono.

Los resultados del análisis del complejo, una vez seco, son los siguientes:

Calculado para $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Ni.NH}_4.7\text{H}_2\text{O}$:

% de carbono	19,40
% de hidrógeno	3,77
% de nitrógeno	0,84
% de uranio	42,76
% de níquel	3,51

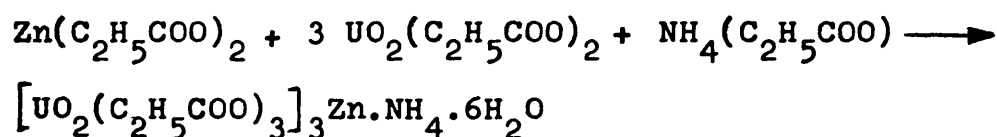
Experimental:

% de carbono	19,48
% de hidrógeno	3,68
% de nitrógeno	0,85
% de uranio	42,90
% de níquel	3,35

D) Derivado de cinc $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Zn.NH}_4.8\text{H}_2\text{O}$ (tris-dioxo-tris propionato uranato (VI) de cinc y amonio octohidrato).

La preparación de esta sal se realiza de manera análoga a la del compuesto anteriormente descrito. Como productos de partida se emplearon el propionato de uranilo, propionato de cinc y propionato de amonio, todos ellos en disolución acuosa, con un ligero exceso de ácido propiónico.

La reacción que se produce es la siguiente:



La disolución obtenida mezclando los propionatos de cinc, uranilo y amonio, en caliente, se dejó en reposo durante un par de días. Transcurrido este tiempo, aparecen los cristales de propionato de uranilo, cinc y amonio, que cristalizan en forma de prismas rectangulares, formando pequeñas masas que presentan aspectos de geodas. Tienen color amarillo claro y un brillo muy intenso. Fueron lavados con agua y secados al aire. Una vez secos se procedió a realizar su análisis cuantitativo, que dio los siguientes resultados:

Calculado para $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Zn.NH}_4.8\text{H}_2\text{O}$:

% de carbono 19,12

% de hidrógeno 3,83

% de uranio	42,14
% de nitrógeno	0,82
% de cinc	3,85

Experimental:

% de carbono	19,18
% de hidrógeno	3,65
% de uranio	42,27
% de nitrógeno	0,83
% de cinc	3,96

3.4. Análisis

3.4.1. Carbono, nitrógeno e hidrógeno

La determinación del contenido de las muestras en carbono, nitrógeno e hidrógeno, se ha realizado mediante el procedimiento descrito por Simon (60) que consiste en la combustión estática de la muestra en corriente de oxígeno (51,57).

3.4.2. Sodio

La determinación de sodio se ha realizado por espectrofotometría de emisión de llama. Para efectuar el análisis se ha trabajado con las disoluciones preparadas para la determinación por espectrofotometría de absorción atómica de los metales divalentes, (Sección 3.4.3.).

Se ha calculado que la concentración de sodio en las muestras preparadas a partir de un gramo de muestra, oscilaría entre 12 y 15 ppm, concentración óptima para su análisis, mientras que el contenido en sodio de la disolución de manganeso doblaría esta cantidad, por haberse partido de 2 gr. de muestra para su preparación. Por eso se tomaron 25 cc. de la disolución inicial y se diluyeron a 50 cc, resultando así la disolución final de una concentración semejante a las tres anteriores.

Los patrones se han preparado a partir de ClNa , con unas concentraciones de 2, 5, 10, 15 y 18 ppm. La longitud de onda seleccionada ha sido 589,0 m, empleándose llama de aire-acetileno.

3.4.3. Determinación de los metales divalentes por espectrofotometría de absorción atómica.

El análisis cuantitativo del manganeso, cobalto, níquel y cinc en las muestras, se ha realizado por espectrofotometría de absorción atómica. Las muestras que contienen níquel y cinc, se analizaron también por espectroscopía de fluorescencia de Rayos-X. El procedimiento descrito se detalla en la sección 3.4.4.

Las muestras a analizar se han preparado de la siguiente manera: Una vez pasada la cantidad de muestra a analizar (1 gr. de sustancia para los derivados con co-

balto, níquel y cinc y 2 gr. en el caso de los complejos de manganeso), se trataron con ácido nítrico concentrado, calentándolas en baño maría, hasta sequedad, para eliminar la materia orgánica. A continuación se trataron con ácido clorhídrico, llevándose a sequedad en baño maría. Finalizada esta operación, los residuos obtenidos se disolvieron en ácido clorhídrico y se diluyeron en agua hasta alcanzar un volumen de 1 litro.

Se ha calculado el contenido de manganeso en las muestras así preparadas; sería aproximadamente de 70 ppm, mientras que las disoluciones de cobalto, níquel y cinc tendrían una concentración que oscilaría entre 35-30 ppm.

Las concentraciones obtenidas en las muestras a analizar con manganeso, cobalto y níquel son las óptimas, para su determinación, ya que la absorvencia oscilaría en estos casos entre el 40 y el 60%, condición en la cual la desviación de curva de calibrado, según Koltoff (58) debe de ser mínima.

Las disoluciones de cinc, por el contrario, presentan una concentración excesivamente alta, por lo que se tomaron 10 cc. de la disolución inicial y se diluyeron en 50 cc, resultando de esta manera la riqueza de la disolución final de 7 ppm, aproximadamente.

Los patrones se prepararon a partir de los cloruros de manganeso, cobalto, níquel y cinc. Para evitar posibles errores debidos a la presencia de uranio en las muestras (efecto matriz), se agregó U_3O_8 en proporción semejante a la que contenían las muestras a analizar.

Las condiciones de trabajo elegidas se resumen a continuación:

Elemento	Longitud de onda	Llama
Mn	279,5 nm	aire-acetileno
Co	240,7 nm	"
Ni	341,5 nm	"
Zn	213,9 nm	"

3.4.4. Determinación de los metales divalentes y el uranio por espectroscopía de fluorescencia de Rayos-X.

Se ha elegido la espectroscopía de fluorescencia de Rayos-X por ser este un método rápido que permite determinar el contenido de níquel y cinc de las muestras obtenidas en las numerosas síntesis realizadas. Los resultados aunque no tan exactos como los obtenidos por vía húmeda, están dentro de los márgenes de error permitido, en los análisis de rutina o en serie.

La técnica empleada ha sido la del patrón interno,

que permite subsanar los efectos de absorción y refuerzo de la matriz. Al objeto de facilitar los análisis se ha desarrollado un método basado en el empleo de un patrón interno común al cinc y al níquel.

La elección de un patrón interno de este tipo ha obligado a realizar un estudio espectral previo para determinar las condiciones de trabajo y la compatibilidad o bondad de líneas a comparar. La presencia de uranio, en gran cantidad en la matriz, ha condicionado la elección de las mismas.

El patrón interno, finalmente seleccionado, ha sido el wolframio, una vez comprobado que sus radiaciones Wl_{α_1} y Wl_{β_1} se afectan por absorción o por refuerzo de intensidades, de igual manera que la radiación del elemento que se desea analizar, verificándose que:

$$\frac{Ca}{Cp} = \frac{Ia}{Ip} \quad K$$

siendo Ca y Ia las concentraciones e intensidades del elemento analítico, y Cp y Ip las del patrón interno; K es un coeficiente de proporcionalidad, cuyo valor puede deducirse de la ecuación anterior aplicada a muestras de concentración conocida, preparadas artificialmente.

Puesto que la concentración del patrón interno es constante, se tiene que:

$$Ca = K' \frac{Ia}{Ip}$$

pudiéndose trazar la recta de calibración correspondiente para determinar Ca en función de la relación de las intensidades. Las rectas de calibrado para el níquel y el cinc se representan en las figuras 1 y 2.

Los patrones se han preparado a partir del óxido de cinc u óxido de níquel, óxido uranoso-uránico y wolframio. La concentración de wolframio ha sido del 0,7%, la de óxido de cinc u óxido de uranio ha variado desde 0,2 a 0,4%.

Las muestras a analizar se diluyeron en almidón para que el contenido en metal divalente oscilara alrededor del 0,3%.

Las condiciones de trabajo se resumen seguidamente:

Elemento Analizado	Línea	$\lambda(\text{\AA})$	2θ
Zn	ZnK ₁	1,296	57,09
	WLa ₁	1,282	56,42
Ni	NiK	1,659	75,38
	WLa ₁	1,476	65,95

Tubo de excitación: Ag 50Kv, 24mA.

Detector: centelleo.

Cristal Analizador: Topacio (303), $d=1,353 \text{ \AA}$.

Colimador: Fino.

Tiempo de medida: 100 sg.

El análisis de uranio por espectroscopía de fluorescencia de Rayos-X del uranio no ofrece ninguna dificultad, ya que por ser el elemento mayoritario en la muestra no se afecta por los efectos de absorción o refuerzo de intensidades de los restantes elementos presentes en el compuesto a analizar.

Para la determinación del uranio en las muestras problemas, se ha utilizado el método de comparación simple con muestras patrones preparadas artificialmente. Dichas muestras patrones se han preparado homogeneizando en almidón cantidades de U_3O_8 equivalentes a las que teóricamente deberían contener las muestras problema, las cuales se han preparado análogamente, es decir, diluyendo en dos gramos de almidón 0,2 gr. de muestra.

En ningún caso en estos análisis comparativos se han encontrado desviaciones superiores a los errores estadísticos o instrumentales acumulados.

Las condiciones de trabajo han sido:

<u>Líneas</u>	<u>λ(Å)</u>	<u>Cristal</u>	<u>2θ</u>	<u>Tubo</u>
UL α	2.712	Topacio	39,26	Ag(50Kv, 24mA)

Muestra: pastillas de almidón.

Detector: centelleo.

Colimador: Fino

Tiempo de medida: 100 sg.

$I_{NiK\alpha}/I_{WLa_1}$

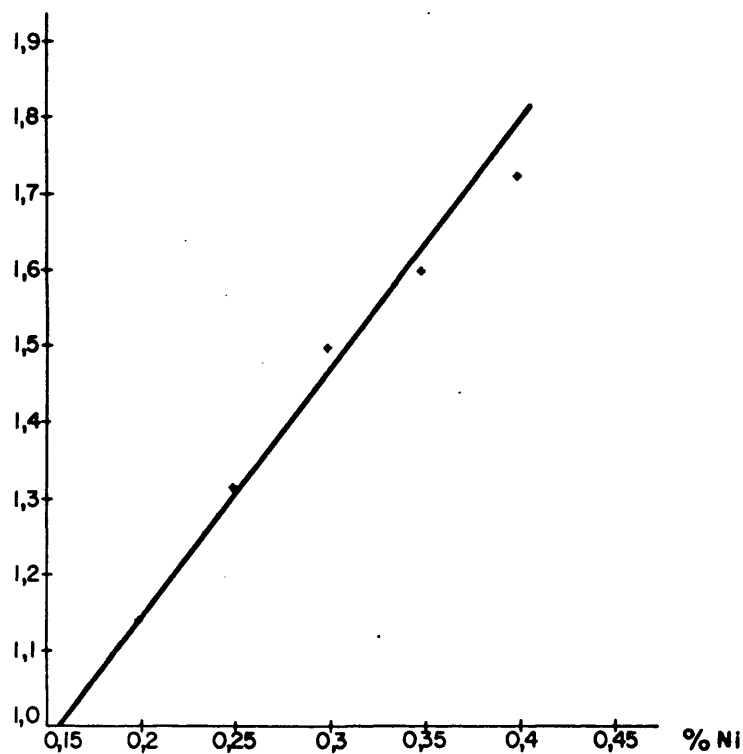


Fig.1 Recta de calibrado del níquel

$I_{ZnK\beta_1}/I_{WLa_1}$

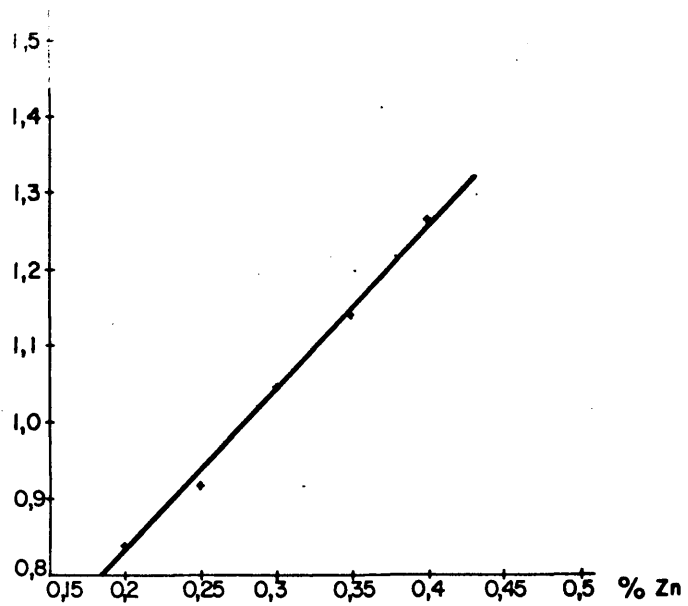


Fig.2 Recta de calibrado del cinc

T A B L A II

RESULTADOS DE LOS ANALISIS QUIMICOS

C O M P U E S T O	% C		% H		% U		% M ⁺⁺		% Na	
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3 \text{ MnNa} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	19,60	19,68	3,44	3,39	43,19	43,28	3,32	3,36	1,39	1,36
$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3 \text{ CoNa} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	19,34	19,66	3,52	3,41	42,62	42,90	3,52	3,54	1,37	1,39
$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3 \text{ NiNa} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	19,34	19,24	3,52	3,30	42,63	42,63	3,50	3,30	1,37	1,36
$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3 \text{ ZnNa} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	19,06	19,25	3,58	3,27	42,01	42,10	3,84	3,94	1,35	1,36

T A B L A I I I

RESULTADOS DE LOS ANALISIS QUIMICOS

C O M P U E S T O	% C		% H		% N		% U		% M ⁺⁺	
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
$\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3\text{MnNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	19,66	19,60	3,70	3,58	0,85	0,86	43,32	43,47	3,30	3,35
$\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3\text{CoNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	19,61	19,64	3,69	3,62	0,84	0,85	43,22	43,49	3,57	3,61
$\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3\text{NiNH}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	19,40	19,48	3,77	3,68	0,83	0,85	42,76	42,90	3,51	3,35
$\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3\text{ZnNH}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	19,12	19,19	3,83	3,96	0,82	0,83	42,14	42,27	3,86	3,96

T A B L A IV

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS-X DE $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Mn.Na.6H}_2\text{O}$
 y $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Co.Na.7H}_2\text{O}$

$\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Mn.Na.6H}_2\text{O}$		$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Co.Na.7H}_2\text{O}$	
d(A)	I/I _o	d(A)	I/I _o
8,11	30	8,08	60
7,37	36	7,22	56
7,05	15	7,02	25
6,39	100	6,35	100
5,09	28	5,06	45
4,62	14	4,61	20
4,54	15	4,53	13
4,09	20	4,08	32
4,01	33	3,98	40
3,73	25	3,62	15
3,67	7	3,56	26
3,56	25	3,35	7
3,45	8	3,32	8
3,36	9	3,24	8
3,25	11	3,16	7
3,19	8	3,03	6
3,18	8	2,94	15
3,04	8	2,88	14
2,96	9	2,80	7
2,89	9	2,71	33
2,86	7	2,68	18
2,81	9	2,50	18
2,73	19	2,35	8
2,71	21	2,29	20
2,68	19	2,24	10
2,52	17	2,08	12
2,31	20	2,03	24
		1,95	20

T A B L A V

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS-X DE $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Ni.Na.7H}_2\text{O}$
y $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Zn.Na.8H}_2\text{O}$.

$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Ni.Na.7H}_2\text{O}$		$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Zn.Na.8H}_2\text{O}$	
d(A)	I/I _o	d(A)	I/I _o
8,19	34	8,46	36
7,28	100	8,26	31
6,38	84	7,86	14
6,23	34	7,20	100
5,89	7	6,70	36
5,16	30	6,51	65
4,98	14	6,32	90
4,60	17	6,11	29
4,51	16	5,12	36
4,11	38	4,96	43
4,04	40	4,89	7
3,94	17	4,50	8
3,76	17	4,29	40
3,67	27	4,13	91
3,54	40	4,02	24
3,30	7	3,92	27
3,19	6	3,85	93
2,95	9	3,76	15
2,90	14	3,62	30
2,77	17	3,59	32
2,71	21	3,53	13
2,67	13	3,42	9
2,54	7	3,13	12
2,50	11	3,00	8

T A B L A VI

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS-X DE $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Mn.NH}_4.6\text{H}_2\text{O}$
y $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Co.NH}_4.6\text{H}_2\text{O}$.

$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Mn.NH}_4.6\text{H}_2\text{O}$		$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Co.NH}_4.6\text{H}_2\text{O}$	
d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀
8,29	14	8,25	7
7,97	22	7,92	20
7,56	35	7,43	12
7,24	21	7,22	23
7,02	100	6,98	90
6,83	75	6,75	45
6,50	87	6,37	100
6,36	98	6,20	25
5,92	35	5,26	34
5,30	42	5,05	25
5,11	14	4,95	27
5,05	24	4,87	11
4,90	26	4,65	6
4,54	12	4,51	7
4,35	26	4,35	3
4,22	20	4,30	23
4,15	8	4,19	15
4,08	20	4,14	8
4,04	13	4,06	30
3,96	23	3,95	25
3,88	33	3,87	23
3,85	9	3,75	16
3,78	9	3,70	42
3,70	43	3,58	15
3,60	37	3,49	34
3,51	45	3,39	12
		3,24	4

T A B L A VII

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS-X DE $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Ni.NH}_4.7\text{H}_2\text{O}$
y $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Zn.NH}_4.8\text{H}_2\text{O}$.

$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Ni.NH}_4.7\text{H}_2\text{O}$		$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Zn.NH}_4.8\text{H}_2\text{O}$	
d(A)	I/I _o	d(A)	I/I _o
8,22	10	8,30	4
7,88	32	7,93	9
7,40	20	7,45	6
7,19	18	6,97	100
6,94	87	6,75	18
6,73	84	6,50	18
6,41	100	6,33	29
6,36	93	6,23	10
6,23	35	5,26	7
5,26	32	5,09	9
5,07	28	4,94	6
4,94	35	4,29	6
4,88	29	4,21	9
4,81	8	4,14	5
4,55	15	4,06	8
4,49	17	3,96	8
4,27	3	3,87	7
4,20	28	3,83	8
4,14	22	3,74	2
4,09	25	3,70	7
4,05	15	3,66	6
3,95	20	3,57	5
3,85	38	3,49	45
3,55	13	3,24	3
3,52	36	2,83	3
3,47	20	2,76	10
3,37	24		

IV. ANALISIS TERMICO

IV. ANALISIS TERMICO

4.1. Propionato de uranilo, metales divalentes y sodio

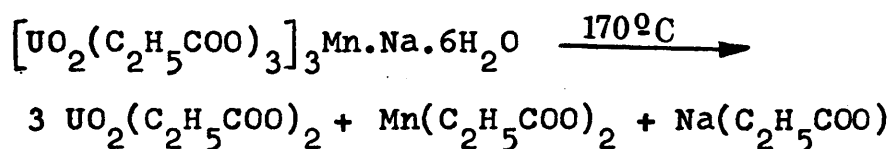
A) Derivado de manganeso $[UO_2(C_2H_5COO)_3]_3Mn.Na.6H_2O$ (tris-dioxo-tris propionato uranato (VI) de manganeso (II) y sodio hexahidrato).

El comportamiento térmico del propionato de uranilo, manganeso y sodio ha sido estudiado en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 1200°C.

El primer efecto endotérmico transcurre entre 90 y 165°C, presentando un máximo a 145°C. La curva termoponderal experimenta una pérdida de peso en el intervalo de 100 a 170°C (figura 3). Esta pérdida de peso representa el 6,60% y coincide con la calculada teóricamente, 6,53%, para la eliminación de 6 moléculas de agua.

El compuesto anhidro se ha estudiado por difracción de Rayos-X y espectroscopía infrarroja, identificándose como una mezcla formada por propionato de uranilo anhidro y propionato sódico (52).

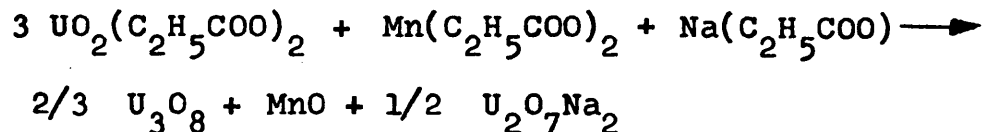
De los resultados obtenidos se puede sugerir el siguiente esquema de deshidratación:



La presencia en la muestra anhidra de propionato de manganeso no ha podido ser comprobada ni por difracción de Rayos-X, ni por espectroscopía de infrarrojo. Este compuesto, que cristaliza hidratado, se transforma en una fase amorfa al perder el agua de cristalización. Este hecho ha sido comprobado por difracción de Rayos-X, al estudiar aisladamente su comportamiento térmico. Cabe destacar además, que el grupo carboxilato del propionato de manganeso actúa como un ligando bidentado, por lo que las vibraciones características del anión propionato coincide con la del propionato de uranilo, razón por la que la espectroscopía infrarroja no permite tampoco identificar la presencia de propionato de manganeso en la muestra.

A 228°C , se inicia la reacción de descomposición de la muestra anhidra, puesta de manifiesto por un gran efecto exotérmico que finaliza a los 425°C . La pérdida de peso que acompaña a este proceso de descomposición se refleja, en la curva termogravimétrica, en el escalón observado entre 220 y 425°C . La pérdida de masa calculada a esta última temperatura representa el 35,65% de la muestra inicial, lo cual corresponde con gran aproximación con el valor teórico (36,04%), aceptando que el proceso de des-

composición transcurre con la siguiente reacción:



El diagrama de difracción de Rayos-X, realizado sobre el residuo de pirólisis a 450°C, muestra las reflexiones características del óxido uranoso-uránico (61). El óxido de manganeso, MnO, que debe formarse en el proceso de descomposición, como consecuencia de la atmósfera reductora creada en torno a la muestra, no ha podido ser identificado por difracción de Rayos-X, debido posiblemente al pequeño porcentaje (7,47%) de óxido presente. Según Herretero (63), el diuranato sódico obtenido en estas condiciones es una fase amorfa.

El óxido de uranio reacciona con el óxido de manganeso para formar el triuranato de manganeso, produciendo un pequeño efecto endotérmico, entre los 550 y 600°C, en la curva de análisis térmico diferencial. La reacción va acompañada de una ligera ganancia de peso, como indica la curva termogravimétrica.

El residuo de calcinación del propionato de uranilo manganeso y sodio a 700°C, se ha identificado como una mezcla formada por monouranato y triuranato de mangane-

so y diuranato sódico (Tabla VIII).

El diurato sódico, que a 700°C aparece como una fase cristalina, no experimenta transformación alguna hasta superar los 1300°C (36).

El triuranato de manganeso es estable hasta 980°C , temperatura a la que experimenta una reacción de descomposición para dar monouranato de manganeso y óxido uranoso-uránico, como se ha podido comprobar por difracción de Rayos-X (Tabla IX) y que es la causa del efecto endotérmico observado entre 980 y 1030°C .

El efecto endotérmico que se produce entre 1080 y 1100°C , ha sido atribuido a la reacción entre el óxido de uranio y el monouranato de manganeso, para formar un nuevo compuesto que presenta la fórmula $\text{U}_2\text{O}_6\text{Mn}$. Esta reacción es reversible como puede verse al observar la curva de enfriamiento, que aparece recogida en la figura 3.

Para aislar el compuesto obtenido a 1100°C , se han realizado calcinaciones del propionato de uranilo, manganeso y sodio a esta temperatura. Las muestras se mantuvieron a 1100°C durante 30 minutos, y seguidamente, para congelar el equilibrio, se introdujeron en nitrógeno líquido.

La difracción de Rayos-X ha permitido identificar el U_2O_6Mn , como un compuesto cúbico, con estructura tipo fluorita y con un parámetro de celdilla $a=5,320 \text{ \AA}$. Este óxido contiene U^{6+} y U^{4+} y es isomorfo del compuesto $UO_{4-x}Mg$, descrito por Amato y Negro (48,49). Los resultados de difracción de Rayos-X se recogen en la tabla X.

T A B L A VIII

LINEAS DE DIFRACCION DE RAYOS-X IDENTIFICADAS EN EL RESIDUO
DE CALCINACION A 700°C DEL $UO_2(C_2H_5COO)_3 \cdot 3Mn.Na.6H_2O$.

d (Å)	I/I ₀	hkl	Compuesto
5,88	90	003	$U_2O_7Na_2$
5,12	18	102	$U_3O_{10}Mn$
4,70	7	110	UO_4Mn
4,13	95	004	$U_3O_{10}Mn$
3,34	76	101	$U_2O_7Na_2$
3,27	72	200	$U_3O_{10}Mn$
3,17	100	102	$U_2O_7Na_2$
2,95	31	006	$U_2O_7Na_2$
2,70	44	104	$U_2O_7Na_2$
2,56	39	204	$U_3O_{10}Mn$
2,45	21	105	$U_2O_7Na_2$
2,06	22	008	$U_3O_{10}Mn$
2,03	15	107	$U_2O_7Na_2$
1,96	38	222	UO_4Mn
1,89	15	220	$U_3O_{10}Mn$
1,85	39	108	$U_3O_{10}Mn$
a = 6,645 Å			
$U_3O_{10}Mn$	b = 6,749 Å		$U_2O_7Na_2$ a=3,93 Å
Ortorrómico	c = 6,983 Å	Hexagonal	b=17,76Å

T A B L A IX

LINEAS DE DIFRACCION DE RAYOS-X IDENTIFICADAS EN EL RESIDUO
DE CALCINACION A 1000°C DEL $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3\text{Mn} \cdot \text{Na} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

d(A)	I/I _o	hkl	Compuesto
5,89	71	003	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
4,73	75	110	UO_4Mn
4,14	30	100	U_3O_8
3,49	20	002	UO_4Mn
3,41	50	011	U_3O_8
3,37	30	020	UO_4Mn
3,33	60	101	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
3,32	60	200	UO_4Mn
3,17	100	102	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
2,81	90	112	UO_4Mn
2,69	50	104	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
2,63	25	111	U_3O_8
2,61	15	120	U_3O_8
2,45	15	105	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
2,42	30	022	UO_4Mn
2,40	15	202	UO_4Mn
2,36	20	220	UO_4Mn
2,13	16	130	UO_4Mn
2,104	21	310	UO_4Mn
2,071	15	200	U_3O_8
2,031	15	107	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
1,979	14	210	U_3O_8

T A B L A IX (Continuación)

d(Å)	I/I ₀	hkl	Compuesto
1,964	40	110	U ₂ O ₇ Na ₂
1,952	20	031	U ₃ O ₈
1,819	38	132	UO ₄ Mn
1,800	32	231	UO ₄ Mn
<p>UO₄Mn: Ortorrómico. a=6,645 Å; b=6,749 Å y c=6,983 Å</p> <p>U₃O₈: Ortorrómico. a=4,14 Å; b=6,72 Å y c=3,98 Å</p>			

T A B L A X

LINEAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X IDENTIFICADAS EN EL RESIDUO
DE CALCINACION A 1200°C DEL $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3\text{MnNa} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

d(Å)	I/I ₀	hkl	Compuesto
5,90	100	003	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
3,33	70	101	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
3,17	70	102	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
3,06	100	111	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Mn}$
2,95	30	006	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
2,69	30	104	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
2,65	50	200	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Mn}$
2,45	25	105	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
2,02	10	107	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
1,96	35	110	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
1,87	60	220	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Mn}$
1,85	37	108	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
1,77	15	300	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Mn}$
1,63	15	116	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
$\text{U}_2\text{O}_6\text{Mn}$: Cúbico a=5,320 Å			

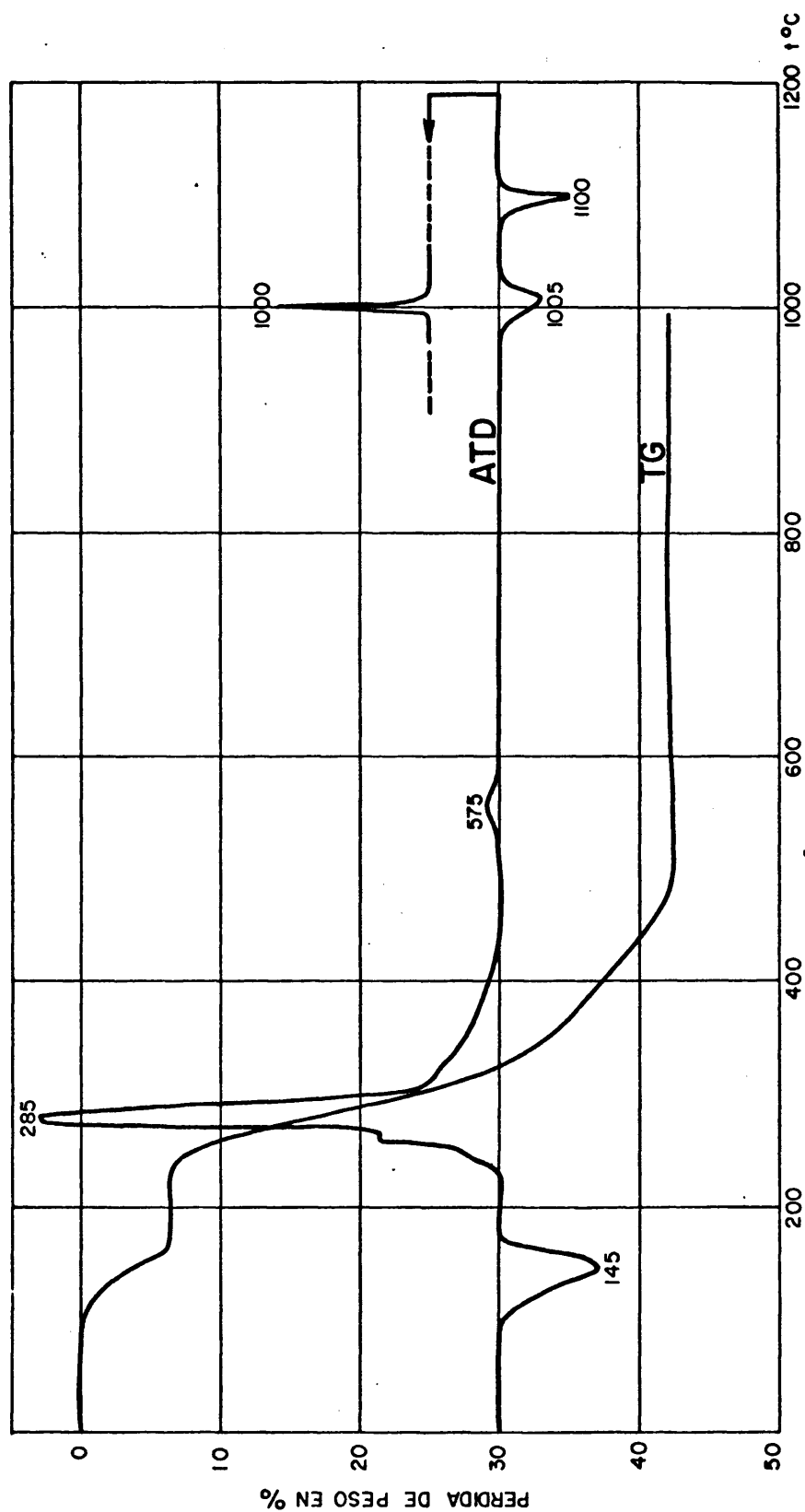


Fig.3 Curvas de ATD y TG del $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{MnNa} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

T A B L A XI

RESUMEN DEL COMPORTAMIENTO TERMICO DEL $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3 \text{MnNa} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

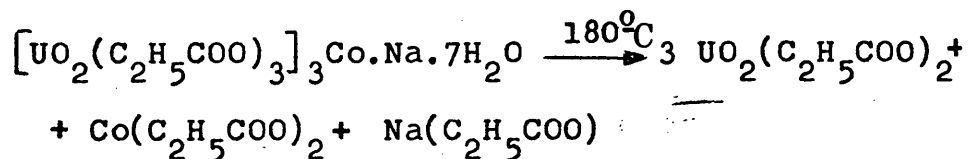
COMPU ESTO	Intervalo del efecto térmico	Transformación	Pérdida de peso Cal. Exp., Exp.
$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3 \text{MnNa} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ \downarrow $3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 + \text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 + \text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})$ \downarrow $\frac{2}{3} \text{U}_3\text{O}_8 + \text{MnO} + \frac{1}{2} \text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ \downarrow $\frac{1}{2} \text{U}_3\text{O}_{10}\text{Mn} + \frac{1}{2} \text{UO}_4\text{Mn} + \frac{1}{2} \text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ \downarrow $\text{UO}_4\text{Mn} + \frac{1}{3} \text{U}_3\text{O}_8 + \frac{1}{2} \text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$	<p>100 - 170°C</p> <p>220 - 425°C</p> <p>562 - 650°C</p> <p>980 - 1030°C</p> <p>1080- 1110°C</p>	<p>Eliminación de 6 moléculas de agua.</p> <p>Combustión de la materia orgánica.</p> <p>Reacción entre el óxido de uranio y el de manganeso.</p> <p>Descomposición del $\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Mn}$.</p> <p>Formación del $\text{U}_2\text{O}_6\text{Mn}$</p>	<p>6,53 6,60</p> <p>36,04 35,65</p> <p>-0,64 -0,40</p>

B) Derivado de cobalto $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Co.Na.7H}_2\text{O}$ (tris-dioxo-tris propionato uranato (VI) de cobalto (II) y sodio heptahidrato).

La descomposición térmica de esta sal se efectúa a través de 5 efectos endotérmicos y uno exotérmico, como puede verse en la figura 4.

El primer efecto endotérmico se inicia a 115°C y finaliza al alcanzar los 180°C . Como muestra la curva termogravimétrica, este efecto va acompañado de una pérdida de peso. Dicha pérdida de peso, calculada a partir del registro gráfico, supone el 7,62% y concuerda con la calculada teóricamente para la eliminación de 7 moléculas de agua (7,53%).

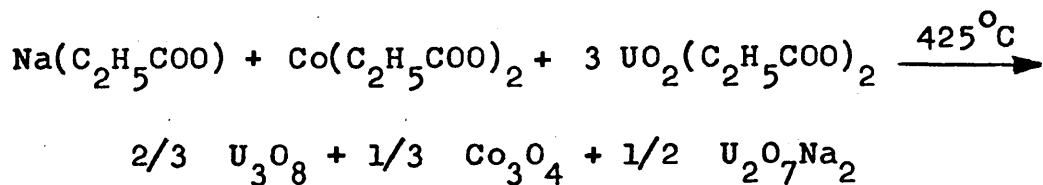
El estudio realizado por difracción de Rayos-X y espectroscopía infrarroja sobre la muestra anhidra, parece indicar que, como en el caso del derivado del manganeso, con la pérdida del agua de cristalización se produce la ruptura del complejo, de acuerdo con la siguiente reacción:



En la muestra anhidra sólo se ha podido identificar mediante difracción de Rayos-X el propionato de uranilo anhidro, posiblemente debido a ser el componente mayoritario de la mezcla.

El pequeño efecto endotérmico, que aparece a 228°C, ha sido atribuido a la transformación onantiotrópica que experimenta el propionato de uranilo anhidro a esta temperatura (52).

Una vez finalizado este efecto endotérmico, se inicia la descomposición de los distintos propionatos que integran la muestra anhidra, que se traduce en la aparición de un gran efecto exotérmico entre 240 y 425°C. Esta transformación va acompañada de una considerable pérdida de peso, que se refleja en la curva termogravimétrica en el escalón observado entre 240 y 425°C. La pérdida de peso calculada experimentalmente representa el 35,27% y coincide con la calculada teóricamente (35,25%); el residuo de pirólisis está formado probablemente por la mezcla óxido uranoso-uránico, óxido de cobalto y diuranato sódico, de acuerdo con la siguiente reacción:



En el diagrama de difracción de Rayos-X realizado sobre el residuo de calcinación a 450°C , se ha identificado exclusivamente U_3O_8 . No se ha podido poner de manifiesto la presencia de óxido de cobalto, debido posiblemente a la pequeña cantidad de óxido presente (7,4%). Tampoco se ha podido identificar el diuranato sódico por ser un compuesto amorfo a esta temperatura (63).

Aparentemente, el residuo de pirólisis es estable hasta 940°C ; sin embargo, en la curva termogravimétrica se puede observar una ganancia gradual y muy pequeña de peso, que se estabiliza al alcanzar los 700°C , aproximadamente. La pérdida de peso calculada a esta temperatura significa el 42,32% de la muestra inicial.

El residuo de calcinación del propionato de uranilo, cobalto y sodio a 700°C fue estudiado por difracción de Rayos-X. En el diagrama correspondiente se observan las reflexiones propias del triuranato de cobalto, junto a las características del diuranato sódico y a las líneas más intensas de monouranato de cobalto (Tabla XII).

Puede decirse, por tanto, que el U_3O_8 y el Co_3O_4 reaccionan entre 450 y 700°C para formar monouranato y triuranato de cobalto. Esta reacción, que parece producirse sin cambio aparente de energía, se refleja en la curva TG por la leve ganancia de peso que anteriormente hemos seña-

lado.

La pérdida de peso calculada teóricamente para obtener como residuo de calcinación del propionato de uranilo, cobalto y sodio, monouranato y triuranato de cobalto y diuranato sódico, es del 42,44%, lo cual está de acuerdo con el valor calculado experimentalmente.

El efecto endotérmico observado a 941°C y que finaliza a 928°C se ha atribuido a la descomposición del triuranato de cobalto, para dar monouranato de cobalto y óxido uranoso-uránico, como ha podido comprobarse por difracción de Rayos-X (Tabla XIII).

Entre 1180°C y 1260°C se observan en la curva de análisis térmico diferencial dos efectos endotérmicos; el primero de ellos presenta un máximo a 1195°C y el segundo se inicia a 1220°C para finalizar a 1253°C . Estos dos efectos son reversibles, como puede verse en la curva de enfriamiento que aparece recogida en la misma figura.

Para estudiar los residuos de calcinación a 1210 y 1260°C , ha sido preciso congelar el equilibrio sumergiendo las muestras en nitrógeno líquido.

El primero de los dos efectos endotérmicos citados puede ser atribuido a una reacción entre el U_3O_8 y el

CoUO_4 , para dar un compuesto que correspondería a la fórmula $\text{U}_2\text{O}_6\text{Co}$ con estructura hexagonal y que ha sido descrito por Kelmmer-Sack (47) (Tabla XIV).

El segundo efecto endotérmico parece ser debido a un cambio de fase reversible del $\text{U}_2\text{O}_6\text{Co}$, que origina una forma cúbica de este compuesto, similar a la que aparece en la calcinación del propionato de uranilo, manganeso y sodio. Esta nueva fase del "diuranato" de cobalto, que hemos estudiado por difracción de Rayos-X, presenta una estructura cúbica tipo fluorita con un parámetro de celdilla $a=5,257 \text{ \AA}$, y no se halla descrita en la bibliografía (Tabla XV).

En la tabla XVI, se resume el comportamiento térmico del propionato de uranilo, cobalto y sodio.

T A B L A X I I

LINEAS DE DIFRACCION DE RAYOS-X IDENTIFICADAS EN EL RESIDUO
DE CALCINACION A 700°C DEL $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Co} \cdot \text{Na} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

d(A)	I/I ₀	hkl	Compuesto
5,90	45	003	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
4,07	55	004	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Co}$
3,33	58	101	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
3,27	100	200	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Co}$
3,17	70	102	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
2,94	27	210	UO_4Co
2,76	20	121	UO_4Co
2,69	40	104	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
2,55	60	204	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Co}$
2,45	18	105	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
2,36	10	220	UO_4Co
2,03	16	008	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Co}$
2,02	13	107	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
1,96	38	110	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
1,89	28	220	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Co}$
1,85	25	108	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
1,76	13	123	UO_4Co
1,73	20	208	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Co}$
1,71	20	224	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Co}$
$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Co}$ hexagonal $a=7,58 \text{ \AA}$ y $c=16,32 \text{ \AA}$ UO_4Co ortorrómbico $a=6,497 \text{ \AA}$ y $c=6,497 \text{ \AA}$			

T A B L A XIII

LINEAS DE DIFRACCION DE RAYOS-X IDENTIFICADAS EN EL RESIDUO
DE CALCINACION A 1000°C DEL $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Co.Na.7H}_2\text{O}$.

d(Å)	I/I	hkl	Compuesto
5,90	70	00/	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
4,62	35	101	UO_4Co
4,14	56	100	U_3O_8
3,47	10	020	UO_4Co
3,43	56	011	U_3O_8
3,37	74	200	U_3O_8
3,33	74	101	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
3,26	50	200	UO_4Co
3,17	100	102	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
2,94	28	210	UO_4Co
2,77	56	121	UO_4Co
2,69	55	104	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
2,64	45	111	U_3O_8
2,61	26	120	U_3O_8
2,45	20	105	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
2,376	16	202	UO_4Co
2,300	10	220	UO_4Co
2,031	15	107	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
1,964	46	110	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
1,770	60	321	UO_4Co

T A B L A X I V

LINEAS DE CIFRACION DE RAYOS-X IDENTIFICADAS EN EL RESIDUO
DE CALCINACION A 1200°C DEL $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{CoNa} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

d(Å)	I/I	hkl	Compuesto
5,90	70	003	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}$
4,55	15	110	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Co}$
3,93	8	200	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Co}$
3,35	80	111	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Co}$
3,33	73	101	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}$
3,17	100	102	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}$
3,08	8	201	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Co}$
3,03	50	111	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}$
2,69	50	104	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}$
2,62	48	300	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Co}$
2,55	8	211	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Co}$
2,45	20	105	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}$
2,06	20	221	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Co}$
2,03	15	107	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}$
1,96	45	110	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Na}$
1,85	25	113	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}$
1,80	20	320	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Co}$
$\text{U}_2\text{O}_6\text{Co}$ Hexagonal $a=9,095 \text{ Å}$ y $c=4,990 \text{ Å}$			

T A B L A XV

LINEAS DE DIFRACCION DE RAYOS-X IDENTIFICADAS EN EL RESIDUO
DE CALCINACION A 1260°C DEL $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{CoNa} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

d(Å)	I/I	hkl	Compuesto
5,90	70	003	$\text{U}_{27}\text{O}_{72}\text{Na}_2$
3,33	74	101	$\text{U}_{27}\text{O}_{72}\text{Na}_2$
3,17	100	102	$\text{U}_{27}\text{O}_{72}\text{Na}_2$
3,03	50	111	$\text{U}_{26}\text{O}_6\text{Co}$
2,69	50	104	$\text{U}_{27}\text{O}_{72}\text{Na}_2$
2,62	70	200	$\text{U}_{26}\text{O}_6\text{Co}$
2,45	20	105	$\text{U}_{27}\text{O}_{72}\text{Na}_2$
2,03	15	107	$\text{U}_{27}\text{O}_{72}\text{Na}_2$
1,96	45	110	$\text{U}_{27}\text{O}_{72}\text{Na}_2$
1,858	35	220	$\text{U}_{26}\text{O}_6\text{Co}$
1,857	25	113	$\text{U}_{27}\text{O}_{72}\text{Na}_2$
1,752	11	300	$\text{U}_{26}\text{O}_6\text{Co}$
1,583	28	311	$\text{U}_{26}\text{O}_6\text{Co}$
$\text{U}_{26}\text{O}_6\text{Co}$ cúbico $a=5,257 \text{ Å}$			

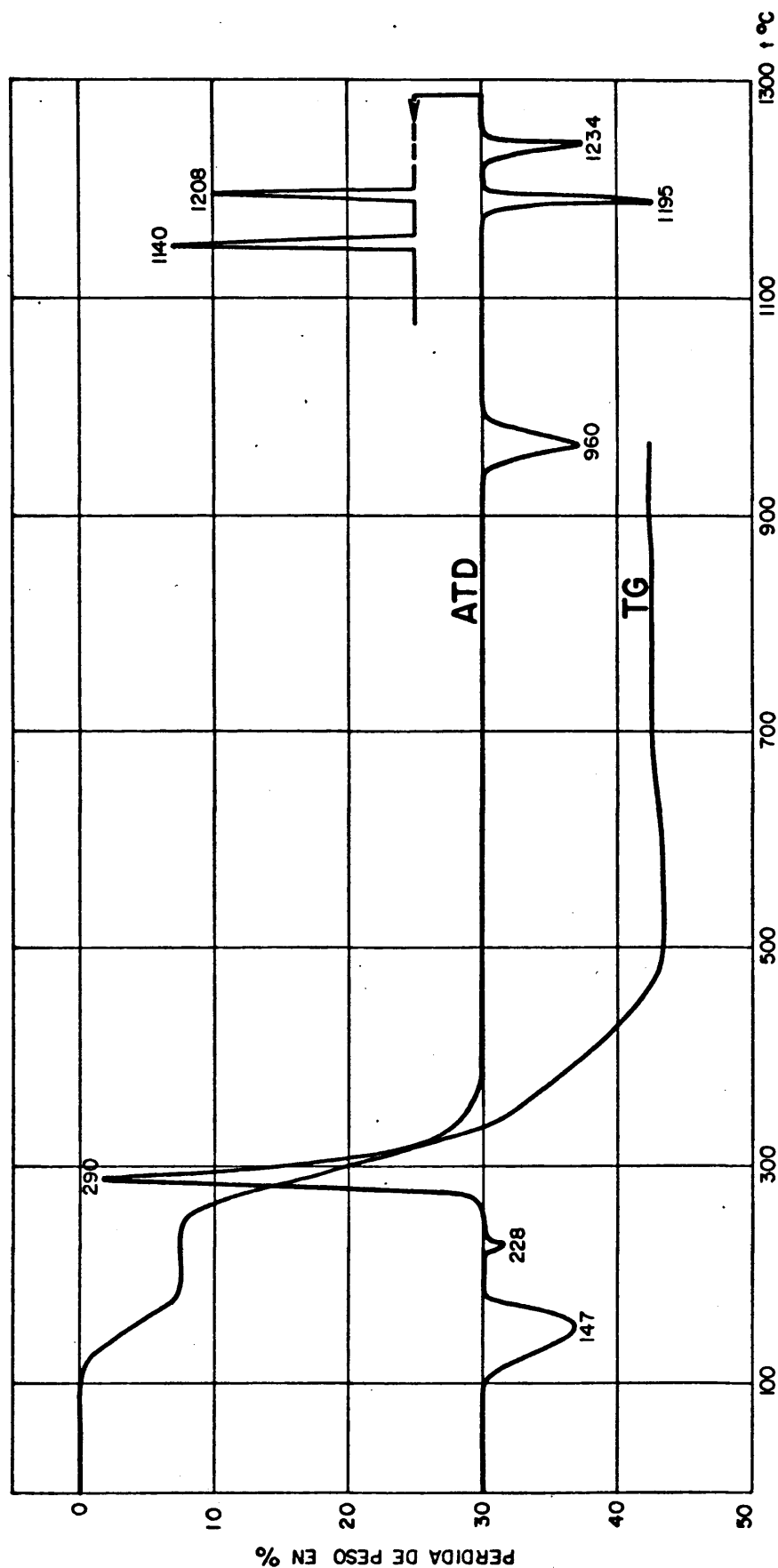


Fig.4 Curvas de ATD y TG del $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{CoNa} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

T A B L A XVI

RESUMEN DEL COMPORTAMIENTO TERMICO DEL $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{CoNa}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

C O M P U E S T O	Intervalo del efecto térmico	Transformación	Perdida de peso Cal.	Exp.
$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{CoNa}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ \downarrow $3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 + \text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 + \text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})$ \downarrow $\frac{2}{3}\text{U}_3\text{O}_8 + \frac{1}{3}\text{Co}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ \downarrow $\frac{1}{2}\text{U}_3\text{O}_1\text{Co} + \frac{1}{2}\text{UO}_4\text{Co} + \frac{1}{2}\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ \downarrow $\text{UO}_4\text{Co} + \frac{1}{3}\text{U}_3\text{O}_8 + \frac{1}{2}\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ \downarrow $\text{U}_2\text{O}_6\text{Co} + \frac{1}{2}\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$	<p>110- 180°C</p> <p>220- 236°C</p> <p>240- 425°C</p> <p>450- 700°C</p> <p>941 - 982°C</p> <p>1184-1205°C</p> <p>1220-1253°C</p>	<p>Eliminación de 7 mo lécúlas de agua .</p> <p>Cambio de fase del $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})$</p> <p>Combustión de la materia orgánica .</p> <p>Reacción entre el U_3O_8 y el Co_3O_4.</p> <p>Descomposición del $\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Co}$.</p> <p>Formación del $\text{U}_2\text{O}_6\text{Co}$ hexagonal.</p> <p>Cambio de fase del $\text{U}_2\text{O}_6\text{Co}$</p>	<p>7,52</p> <p>35,25</p> <p>-0,33</p>	<p>7,62</p> <p>35,27</p> <p>-0,57</p>

C) Derivados de níquel $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Ni.Na.7H}_2\text{O}$ (tris-dioxo-tris propionato uranilo (VI), de níquel (II) y sodio heptahidrato).

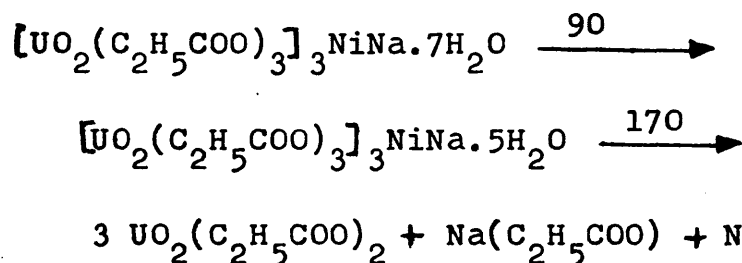
En la figura 5 se presentan las curvas de análisis térmico diferencial y termogravimétrico del propionato de uranilo, níquel y sodio, realizadas en atmósfera de aire.

El primer efecto endotérmico, que se produce entre 60 y 90°C, ha sido atribuido a la deshidratación parcial del propionato de uranilo, níquel y sodio.

La curva termogravimétrica experimenta una pérdida de peso del 2,13% en este intervalo de temperaturas. El segundo efecto endotérmico se produce a 140°C, y va acompañado de una pérdida de peso correspondiente a 5,40%, según acusa la curva termogravimétrica en el escalón comprendido entre 100 y 170°C. Ambas pérdidas de peso están en buen acuerdo con las calculadas teóricamente para la eliminación sucesiva de dos y cinco moléculas de agua, que representarían porcentajes de pérdida de 2,15 y 5,38%, respectivamente.

La eliminación de las dos primeras moléculas de agua no modifica la estructura cristalina del complejo, como se ha podido comprobar por difracción de Rayos-X. La pérdida de las cinco restantes moléculas de agua, por el con-

trario, va acompañada de la ruptura del complejo, originando como producto de deshidratación una mezcla formada por propionato de uranilo anhidro, propionato de níquel y propionato sódico. Las reacciones de deshidratación se efectuarían de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:

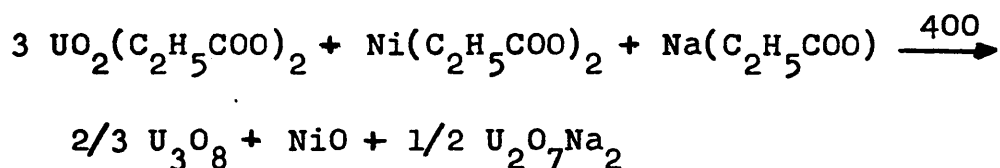


Como en el caso de los derivados de manganeso y cobalto, en el compuesto anhidro sólo se ha podido comprobar la presencia de propionato de uranilo anhidro. El propionato de níquel, al perder el agua de cristalización, aparece como una fase amorfa, según se pone de manifiesto por difracción de Rayos-X.

El cambio de fase reversible que experimenta el propionato de uranilo es la causa del pequeño efecto endotérmico que aparece en la curva de análisis térmico diferencial a 226°C.

La descomposición del producto anhidro se inicia a los 250°C, produciendo un gran efecto exotérmico que tiene un máximo a 295°C y que finaliza a 400°C. Paralelamente

a este efecto exotérmico, la curva termoponderal acusa una pérdida de peso del 35,87%, que coincide con la calculada teóricamente para obtener como residuo de pirólisis, a unos 450°C, una mezcla de U_3O_8 , NiO y $U_2O_7Na_2$, de acuerdo con la siguiente reacción de descomposición:



Por difracción de Rayos-X, sin embargo, sólo hemos podido identificar la presencia de U_3O_8 ortorrómbico. Como ya hemos dicho anteriormente, el $U_2O_7Na_2$ a 400°C es una fase amorfa. La presencia del óxido de níquel noha podido ser puesta de manifiesto por difracción de Rayos-X, debido posiblemente a su pequeña proporción en la mezcla.

La reacción entre el óxidode níquel y el óxido de uranio debería producirse al alcanzar la temperatura los 700 u 800°C, ya que en este intervalo de temperaturas, según Brissi (43), reaccionan para producir triuranato de níquel. Sin embargo, elresiduo de calcinación a 450°C parece ser estable hasta 960°C, según nuestros resultados.

Estudiando por difracción de Rayos-X el residuo de pirolisis del propionato de uranilo y sodio a 700°C, se ha podido comprobar que la reacción entre el óxido U_3O_8 y

el NiO se ha producido, ya que en el diagrama de difracción se han identificado, juntas las reflexiones propias de $U_2O_7Na_2$, las líneas características del $U_3O_{10}Ni$ y las más intensas del $\alpha-UO_4Ni$ (41).

Para aumentar la cantidad de $\alpha-UO_4Ni$ presente en el residuo de calcinación, efectuamos diversos tratamientos térmicos, variando la temperatura de calefacción y el periodo de calentamiento entre 600, 700 y 800°C y 3 a 48 horas, respectivamente; pero ni aún así ha sido posible obtener el $\alpha-UO_4Ni$ en mayor proporción. En la tabla XVII, se recogen los resultados obtenidos en la interpretación del diagrama de difracción de Rayos-X del producto calcinado a 700°C.

A 960°C se produce la reacción de descomposición del triuranato de níquel, para dar como producto de reacción NiO y U_3O_8 , como se ha podido comprobar por difracción de Rayos-X.

En la tabla XVIII se resume el comportamiento térmico del propionato de uranilo, níquel y sodio.

T A B L A XVII

LINEAS DE DIFRACCION DE RAYOS-X IDENTIFICADAS EN EL RESIDUO
DE CALCINACION A 700°C DEL $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{NiNa} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

d(Å)	I/I	hkl	Compuesto
5,88	53	003	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}$
4,04	46	004	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Ni}$
3,51	7	110	UO_4Ni
3,36	28	111	UO_4Ni
3,30	70	101	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}$
3,26	70	200	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Ni}$
3,14	100	102	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}$
3,00	13	006	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}$
2,91	23	004	UO_4Ni
2,66	46	104	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}$
2,54	38	204	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Ni}$
2,42	25	105	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}$
2,07	7	008	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Ni}$
2,01	15	107	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}$
1,96	42	110	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}$
1,88	18	220	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Ni}$
1,85	32	113	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}$

$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Ni}$ hexagonal $a=7,56 \text{ \AA}$ y $c=16,16 \text{ \AA}$

$\alpha\text{-UO}_4\text{Ni}$ ortorrómbico $a=4,82 \text{ \AA}$, $b=5,18 \text{ \AA}$ y $c=11,62 \text{ \AA}$

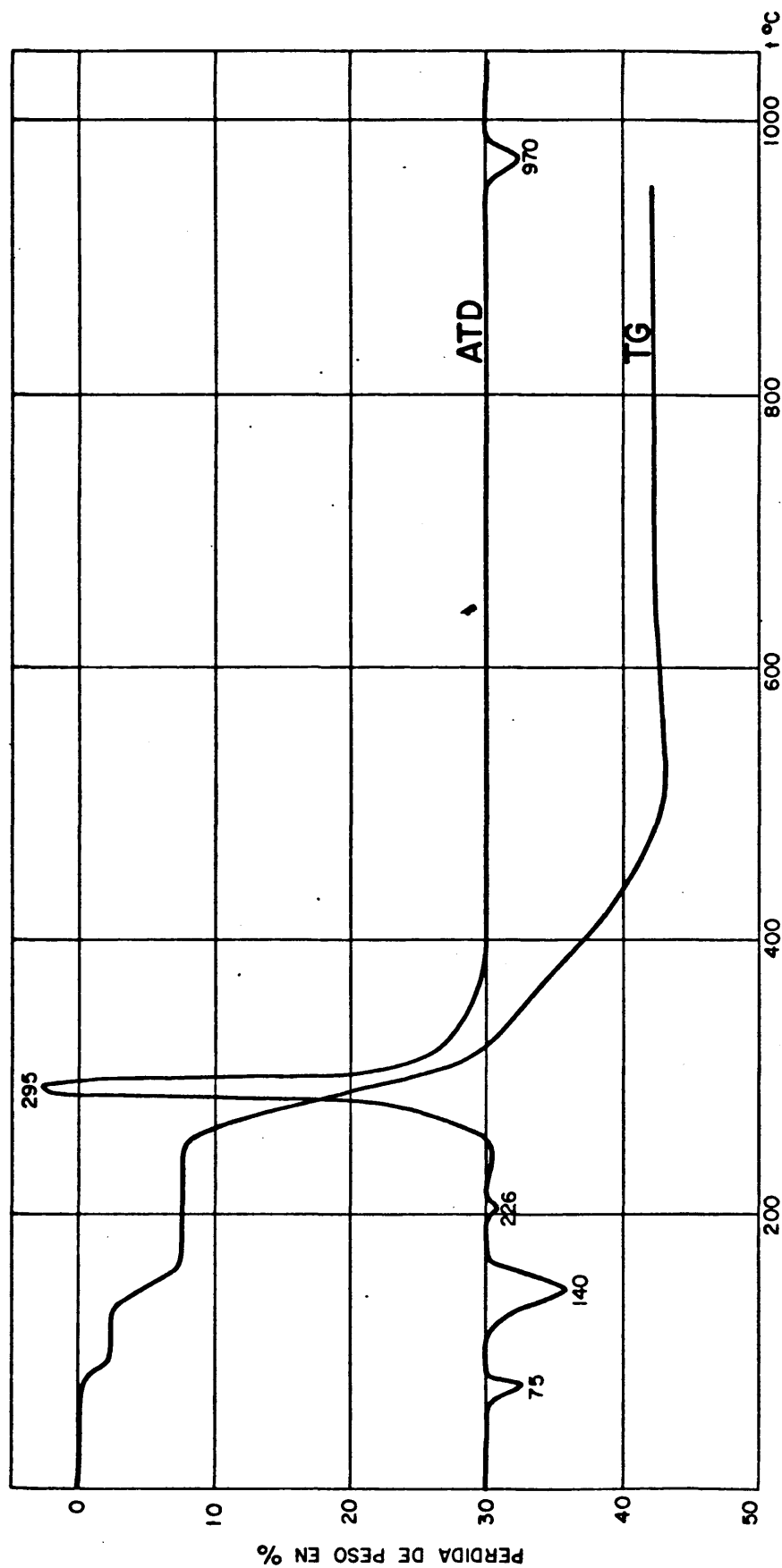


Fig.5 Curvas de ATD y TG del $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{NiNa} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

T A B L A XVIII

RESUMEN DEL COMPORTAMIENTO TERMICO DEL $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{NiNa}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

COMPU ESTO	Intervalo del efecto térmico	Transformación	Pérdida de peso Cal. Exp Exp.
$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{NiNa}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ \downarrow $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{NiNa}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ \downarrow $3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 + \text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 + \text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})$ \downarrow $\frac{2}{3}\text{U}_3\text{O}_8 + \text{NiO} + \frac{1}{2}\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ \downarrow $\frac{1}{25}\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Ni} + \frac{1}{2}\text{UO}_4\text{Ni} + \frac{1}{2}\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$	<p>60 - 90°C</p> <p>100 - 170°C</p> <p>235 - 245°C</p> <p>250 - 400°C</p> <p>450- 700°C</p> <p>958 - 980°C</p>	<p>Eliminación de 2 moléculas de agua</p> <p>Eliminación de 5 moléculas de agua.</p> <p>Cambio de fase del $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$. Combustión de la materia orgánica.</p> <p>Reacción entre el U O Y el NiO.</p> <p>Descomposición del $\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Ni}$.</p>	<p>2,15 2,13</p> <p>5,37 5,40</p> <p>35,57 35,87</p>

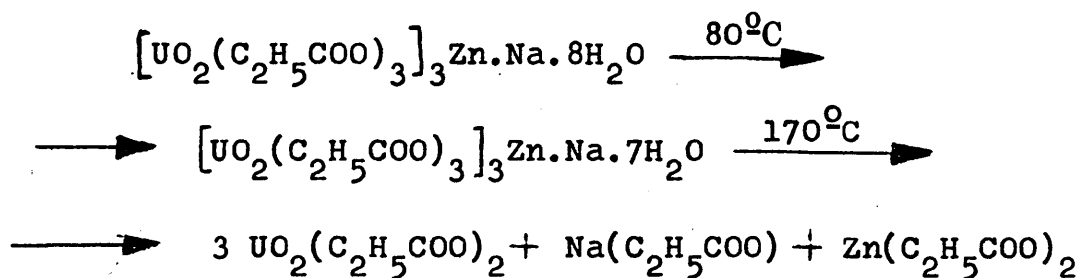
D) Derivado de cinc $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Zn.Na.8H}_2\text{O}$ (tris-dioxo-tris propionato uranato (VI) de cinc y sodio octohidrato).

En la figura 6 aparecen recogidas las curvas de análisis térmico diferencial y termogravimétrico del propionato de uranilo, cinc y sodio, realizadas en atmósfera de aire.

Según puede observarse, la sal se deshidrata en dos pasos sucesivos. En el primero de ellos pierde una molécula de agua, sin modificar su estructura cristalina. Este proceso endotérmico se produce en el intervalo de temperatura comprendido entre 50 y 80°C. La pérdida de peso registrada en la curva termogravimétrica es del 0,98% y está de acuerdo con la calculada teóricamente (1,05%).

El efecto endotérmico observado entre 90 y 170°C, se ha atribuido a la eliminación de las restantes moléculas de agua de cristalización. La pérdida de peso observada en la curva termoponderal representa el 7,49% de la muestra inicial, que equivale a la pérdida de 7 moléculas de agua.

La pérdida del agua de cristalización va acompañada de la ruptura del complejo, según se ha podido comprobar por difracción de Rayos-X; la reacción correspondiente a este proceso de descomposición, sería la siguiente:



El pequeño efecto endotérmico observado a 232°C , se debe al cambio de fase reversible que experimenta a esta temperatura el propionato de uranilo anhidro (52).

Los distintos propionatos que forman la muestra anhidra inician su descomposición a 250°C , prolongándose hasta los 437°C . La pérdida de peso que registra la curva termogravimétrica representa el 35,13%, que coincide con la calculada teóricamente, 35,05%, suponiendo que como residuo de termolisis se obtiene una mezcla de U_3O_8 , ZnO y $\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$.

El diagrama de difracción de Rayos-X, realizado sobre el residuo de pirólisis a 450°C , presenta únicamente las reflexiones características del U_3O_8 . La temperatura a la que se ha realizado este diagrama no permite identificar las reflexiones características del $\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ (62) y puede ser la causa de la ausencia de líneas de difracción correspondientes al óxido de cinc.

La reacción entre el óxido de uranio y el óxido

de cinc se verifica sin cambio energético perceptible; en la curva termoponderal, sólo se observa una pequeña ganancia de peso entre 400 y 700°C, debida a la formación de triuranato de cinc, como se ha podido comprobar por difracción de Rayos-X (Tabla XIX).

El triuranato de cinc se descompone a 940°C originando un residuo de U_3O_8 y ZnO .

Cuando se calcina el propionato de uranilo, cinc y sodio a temperaturas superiores a 1000°C, se puede apreciar una pérdida de peso. Esta pérdida de peso que aumenta gradualmente en función de la temperatura se ha atribuido a la volatilización del óxido de cinc.

T A B L A X I X

LINEAS DE DIFRACCION DE RAYOS-X IDENTIFICADAS EN EL RESIDUO
DE CALCINACION A 700°C DEL $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{ZnNa} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

d(A)	I/I	hkl	Compuesto
5,89	47	003	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
5,09	6	102	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Zn}$
4,09	63	004	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Zn}$
3,32	56	101	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
3,28	100	200	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Zn}$
3,15	76	102	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
2,93	21	006	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
2,68	36	104	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
2,56	53	204	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Zn}$
2,44	16	105	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
2,05	18	008	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Zn}$
2,02	13	107	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
1,95	35	110	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
1,89	26	220	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Zn}$
1,85	20	113	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
1,74	23	208	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Zn}$
1,72	18	224	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Zn}$
1,68	10	109	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
1,66	12	202	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
1,64	11	400	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Zn}$
1,62	20	203	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
1,58	9	204	$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Zn}$ hexagonal a=7,56, c=16,38.			

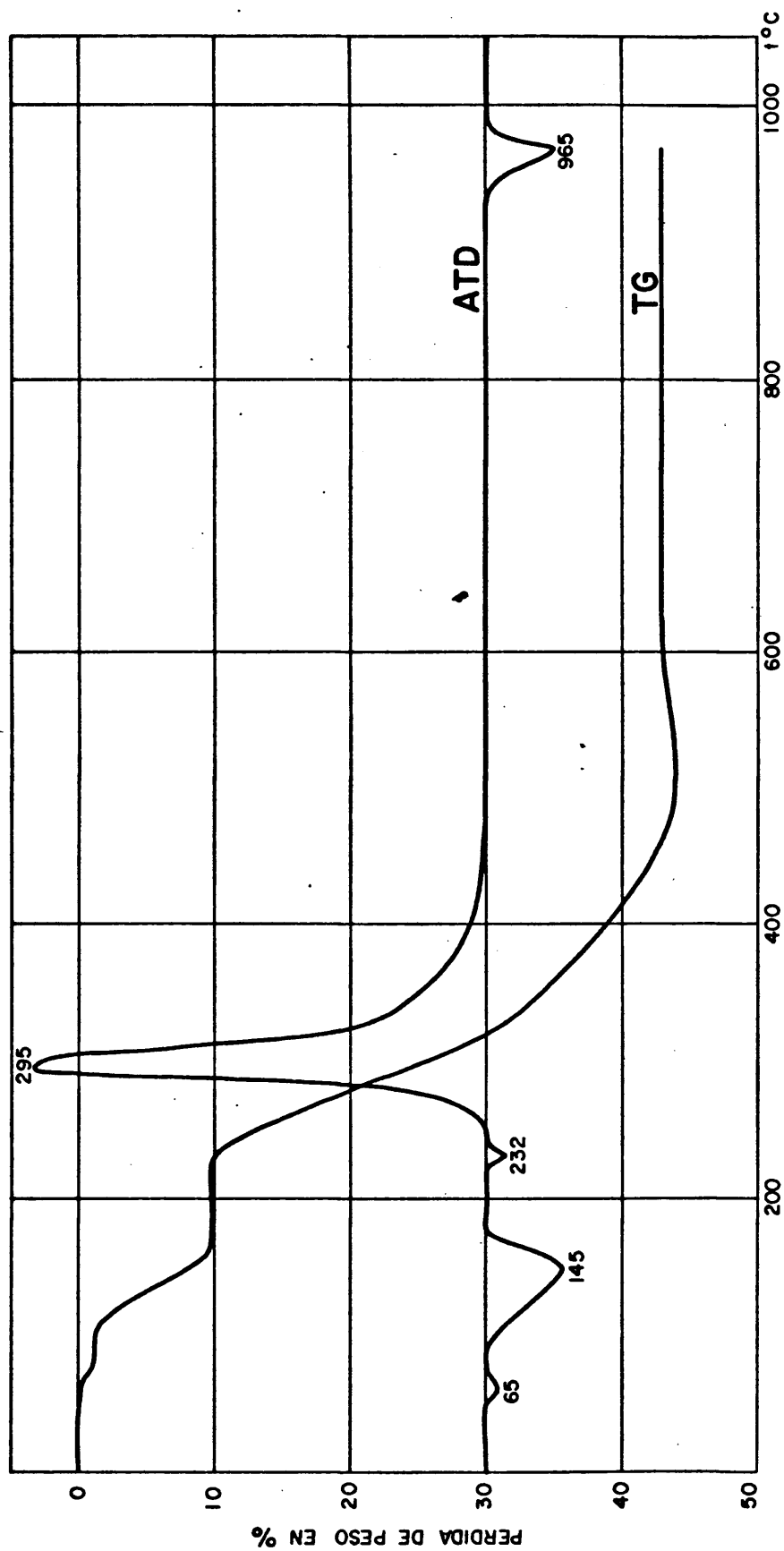


Fig. 6 Curvas de ATD y TG del $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{ZnNa} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

T A B L A XX

RESUMEN DEL COMPORTAMIENTO TERMICO DEL $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3 \text{ZnNa} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

COMPUES TO	Intervalo del efecto térmico	Transformación	Pérdida de Pessb Cal. Exp.
$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3 \text{ZnNa} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ \downarrow $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3 \text{ZnNa} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ \downarrow $3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}) + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 + \text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})$ \downarrow $\frac{2}{3} \text{U}_3\text{O}_8 + \text{ZnO} + \frac{1}{3} \text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ \downarrow $\frac{2}{3} \text{U}_3\text{O}_{10}\text{Zn} + \frac{1}{3} \text{ZnO} + \frac{1}{2} \text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$	<p>50 - 80°C</p> <p>90 - 170°C</p> <p>229 - 241°C</p> <p>250 - 437°C</p> <p>475 - 700°C</p> <p>940 - 980</p>	<p>Eliminación de una molécula de agua</p> <p>Eliminación de 7 moléculas de agua</p> <p>Cambio de fase del $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$</p> <p>Combustión de la materia orgánica</p> <p>Reacción entre el óxido de uranio y el de cinc</p> <p>Descomposición del $\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Zn}$</p>	<p>1,05 0,98</p> <p>7,41 4,49</p> <p>35,05 35,13</p>

4.2. Propionatos de uranilo, metales divalentes y amonio

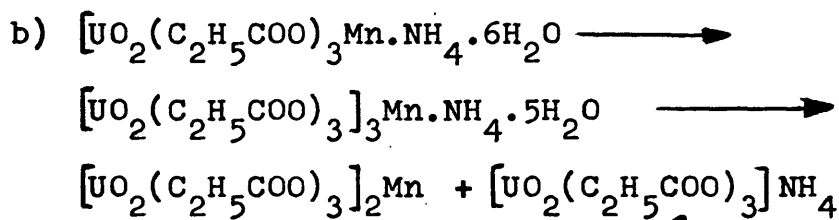
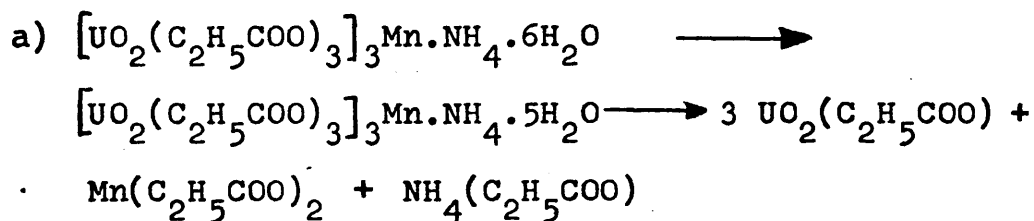
A) Derivado de manganeso: $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{MnNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (tris-dioxo-tris propionato uranato (VI) de manganeso (II) y amonio hexahidrato).

La descomposición térmica del propionato de uranilo, manganeso y amonio transcurre a través de 6 efectos endotérmicos y uno exotérmico, como se observa en las curvas de análisis térmico diferencial y termogravimétrico de la figura 7, obtenidas en atmósfera de aire.

El primer efecto endotérmico se produce entre 50 y 80°C, habiendo sido atribuido a la deshidratación parcial del compuesto. La pérdida de peso representa el 1,04% de la muestra inicial y equivale a la eliminación de una molécula de agua. A 90°C se inicia una segunda reacción endotérmica, que finaliza a 140°C. La pérdida de peso registrada en la curva termogravimétrica en este intervalo de temperaturas es del 5,46%, valor que concuerda con el calculado teóricamente (5,46%) para la eliminación de cinco moléculas de agua de cristalización.

La composición de la muestra anhidra no ha podido determinarse, ya que a partir de 150°C, es decir, casi inmediatamente después del proceso de deshidratación, se inicia una nueva transformación. Al carecer de los datos experimentales correspondientes, podemos establecer

que la reacción de deshidratación se verifica de acuerdo con uno de los dos esquemas de reacción siguientes:

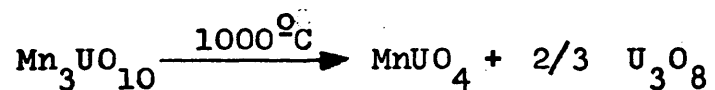


Creemos, sin embargo, que el camino más probable para que se efectue la deshidratación es el que corresponde con la reacción descrita en el esquema (a). En este caso, la deshidratación ocurriría de manera similar a la descrita para el propionato de uranilo, manganeso y sodio, y justificaría la pérdida de peso que experimenta la muestra anhidra entre 150 y 220°C, debida a la eliminación de una molécula de propionato amónico, a temperaturas sensiblemente menores a las observadas al estudiar la descomposición térmica del propionato de uranilo y amonio (64). Los pequeños efectos endotérmicos observados entre 175 y 210°C se atribuyen, en este caso, a la citada volatilización del propionato amónico.

A unos 245°C se inicia la descomposición del propionato de uranilo y del propionato de manganeso. La reacción es fuertemente exotérmica y se prolonga hasta unos 385°C. La pérdida de peso que acompaña a esta reacción representa el 31,49% de la muestra inicial. El porcentaje de pérdida calculado teóricamente para obtener como residuo de calcinación $U_3O_{10}Mn$, es del 31,55%. La difracción de Rayos-X, efectivamente ha permitido identificar el residuo de calcinación a 450°C del propionato de uranilo, manganeso y amonio como $U_3O_{10}Mn$ (Tabla XXI).

Brissi (43) aísla este compuesto calcinando mezclas de U_3O_8 y Mn_2O_3 , a 700°C, en relación uranio:manganeso = 3:1. Marshall y Gill (44) lo obtienen del sistema $U_3O_8 - Mn_2O_3 - SO_4H_2 - H_2O$, mediante tratamiento a 300°C y una atmósfera de presión. De acuerdo con nuestros resultados, sin embargo, es evidente que el propionato de uranilo, manganeso y amonio es el compuesto más idóneo para obtener el $U_3O_{10}Mn$, debido posiblemente a la perfecta estequiometría de los componentes, a la mayor capacidad reactiva de los óxidos obtenidos en estas condiciones y a la difusión de los iones metálicos a nivel molecular.

El triuranato de manganeso es estable hasta 1000°C, temperatura a la que descompone, originando como productos de descomposición UO_4Mn y U_3O_8 , de acuerdo con la siguiente reacción:



El efecto endotérmico observado entre 1080 y 1103°C se ha atribuido a la reacción del UO_4Mn con el U_3O_8 para dar el "diuranato" de manganeso, compuesto ya descrito al estudiar el comportamiento térmico del propionato de uranilo, manganeso y sodio (sección 4.1.). El exceso de uranio permanece en forma de U_3O_8 .

T A B L A XXI

LINEAS DE DIFRACCION DE RAYOS-X IDENTIFICADAS EN EL RESIDUO
DE CALCINACION A 450°C DEL $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{MnNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

d(A)	I/I	hkl	Compuesto
5,14	112	102	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Mn}$
4,13	80	004	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Mn}$
3,27	100	200	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Mn}$
2,57	50	204	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Mn}$
2,06	12	008	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Mn}$
1,89	16	220	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Mn}$
1,74	25	208	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Mn}$
1,64	11	400	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Mn}$
1,52	88	404	$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Mn}$

T A B L A XXII

LINEAS DE DIFRACCION DE RAYOS-X IDENTIFICADAS EN EL RESIDUO
DE CALCINACION A 1100°C DEL $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{MnNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

d(A)	I/I	hkl	Compuesto
4,73	80	110	UO_4Mn
4,14	40	100	U_3O_8
3,49	32	002	UO_4Mn
3,41	40	011	U_3O_8
3,37	75	020	U_3O_8
3,32	70	200	UO_4Mn
2,80	100	112	UO_4Mn
2,63	40	111	U_3O_8
2,61	25	120	U_3O_8
2,42	31	022	UO_4Mn
2,40	18	202	UO_4Mn
2,37	25	220	UO_4Mn
2,13	16	130	UO_4Mn
2,10	21	310	UO_4Mn
2,07	20	200	U_3O_8
1,98	18	210	U_3O_8
1,95	22	031	U_3O_8
1,81	40	132	UO_4Mn
1,80	30	312	UO_4Mn
1,78	18	102	U_3O_8
1,77	27	211	U_3O_8
1,76	30	131	U_3O_8

T A B L A XXII (Continuación)

d(A)	I/I	hkl	Compuesto
1,74	15	004	UO ₄ Mn
1,68	15	040	UO ₄ Mn
1,66	20	400	UO ₄ Mn

T A B L A XXIII

LINEAS DE DIFRACCION DE RAYOS-X IDENTIFICADAS EN EL RESIDUO
DE CALCINACION A 1200°C DEL $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{MnNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

d(A)	I/I	hkl	Compuesto
4,14	25	100	U_3O_8
3,42	34	011	U_3O_8
3,36	21	020	U_3O_8
3,06	100	111	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Mn}$
2,65	40	200	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Mn}$
2,63	34	111	U_3O_8
2,61	18	120	U_3O_8
2,07	14	200	U_3O_8
1,98	11	210	U_3O_8
1,95	15	031	U_3O_8
1,87	44	220	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Mn}$
1,76	25	131	U_3O_8
1,70	7	022	U_3O_8
1,60	48	311	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Mn}$
1,53	12	222	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Mn}$
1,21	12	331	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Mn}$
1,18	15	420	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Mn}$
$\text{U}_2\text{O}_6\text{Mn}$ cúbico $a=5,303$.			

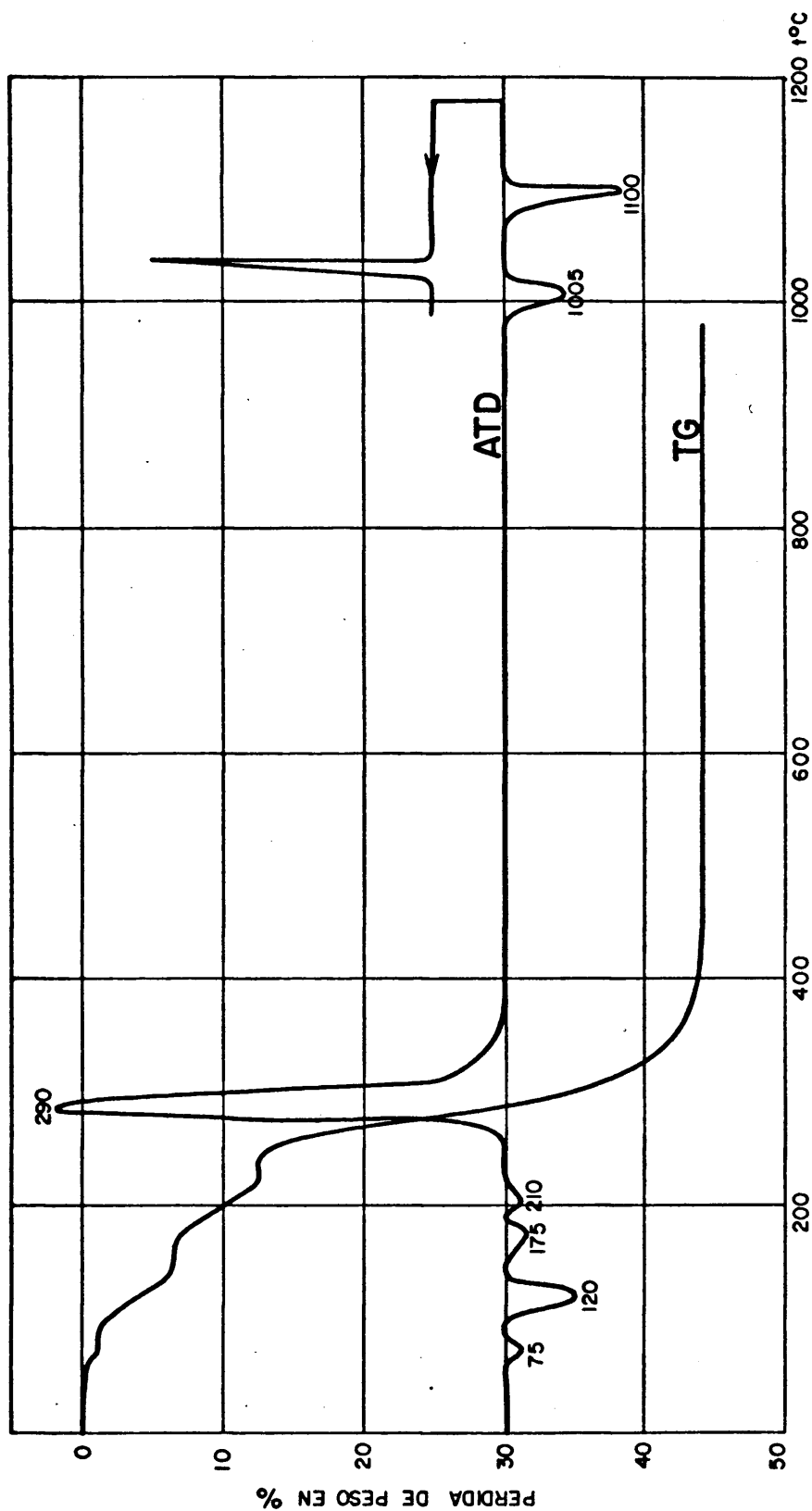


Fig.7 Curvas de ATD y TG del $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{MnNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

T A B L A XXIV

RESUMEN DEL COMPORTAMIENTO TERMICO DEL $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{MnNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

COMPUES TO	Intervalo del efecto térmico	Transformación	Pérdida de peso Cal.	Pérdida de peso Exp.
$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{MnNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ \downarrow $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{MnNH}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ \downarrow $3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 + \text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 + \text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})$ \downarrow $\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Mn}$ \downarrow $\text{UO}_4\text{Mn} + \frac{2}{3}\text{U}_3\text{O}_8$	<p>50 - 80°C</p> <p>90 - 140°C</p> <p>150 - 220°C</p> <p>245 - 385°C</p> <p>980 - 1020°C</p> <p>1080 - 1103°C</p>	<p>Eliminación de una molécula de agua</p> <p>Eliminación de 5 moléculas de agua.</p> <p>Eliminación de una molécula de $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})$</p> <p>Combustión de la materia orgánica.</p> <p>Descomposición del $\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Mn}$</p> <p>Formación del $\text{U}_2\text{O}_6\text{Mn}$</p>	<p>1,08</p> <p>5,46</p> <p>5,52</p> <p>31,55</p>	<p>1,04</p> <p>5,46</p> <p>5,47</p> <p>31,49</p>

B) Derivado de cobalto: $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Co.NH}_4.6\text{H}_2\text{O}$ (tris-dioxo-tris propionato uranato (VI) cobalto (II) y amonio hexahidrato).

El comportamiento térmico del propioanto de uranio, cobalto y amonio ha sido estudiado en el intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 1300°C.

Entre 70 y 150°C se produce la deshidratación del compuesto. Esta reacción se produce en dos pasos sucesivos, como ponen de manifiesto los efectos endotérmicos que aparecen en la curva de análisis térmico diferencial y las dos pérdidas de peso que se acusan en la curva termoponderal. La primera de ellas representa 1,07% de la muestra inicial, mientras que el porcentaje de pérdida en el segundo escalón es del 5,43%. Ambas pérdidas de peso corresponden con las calculadas teóricamente (1,09 y 5,44%), para la eliminación de 1 y 5 moléculas de agua, respectivamente.

Como se ha podido comprobar por difracción de Rayos-X y espectroscopía de infrarrojo, la pérdida de la primera molécula de agua de cristalización no modifica la estructura cristalina del complejo.

Por el contrario, la pérdida de las restantes moléculas de agua parece ir acompañada de la ruptura del complejo. La muestra anhidra no ha podido ser aislada de-

bido al pequeño margen de temperaturas que existe entre la primera reacción que experimenta la sal anhidra y el proceso de deshidratación. Suponemos que la pérdida del agua de cristalización da lugar a la formación de una mezcla de propionato de uranilo, propionato de cobalto y propionato amónico.

La pérdida de peso que registra la curva termogravimétrica entre 160 y 230°C ha sido atribuida, junto a los dos pequeños efectos endotérmicos observados en la curva de ATD a 180 y 220°C, a la eliminación de una molécula de propionato amónico, formado en el proceso de deshidratación del complejo.

El propionato de cobalto y el propionato de uranilo se descomponen entre 270 y 400°C. La reacción es fuertemente exotérmica y va acompañada de una pérdida de peso del 31,9%. Esta pérdida de peso está de acuerdo con la calculada para obtener como residuo de calcinación a 450°C triuranato de cobalto, $U_3O_{10}Co$, el cual ha sido identificado por difracción de Rayos-X (Tabla XXV). La temperatura de formación de este óxido mixto se ve sensiblemente rebajada respecto a las indicadas por otros autores, posiblemente debido a que las condiciones del sistema $U_3O_8 - Co_3O_4$, formado durante la descomposición, sean más idóneas para que se produzca la reacción en estado sólido que conduce a la

formación del triuranato.

El triuranato de cobalto es estable hasta alcanzar los 980°C . A esta temperatura experimenta una reacción de descomposición que da lugar a la formación de UO_4Co y U_3O_8 , como se ha podido comprobar por difracción de Rayos-X (Tabla XXVI).

El monouranato de cobalto sufre dos transformaciones reversibles entre 1186°C y 1254°C . La primera de ellas se produce entre 1186 y 1209°C .

El residuo de calcinación a 1200°C del propionato de uranilo, cobalto y amonio se ha estudiado por difracción de Rayos-X, una vez congelado el equilibrio por enfriamiento brusco en aire líquido.

En el diagrama de difracción se observan, junto a las reflexiones características del U_3O_8 unas líneas adicionales débiles. Todas las reflexiones observadas en el difractograma pueden ser asignadas en base a una celdilla unidad ortorrómbica con parámetros dobles de los calculados por Donnay y Nowacki (61) para el U_3O_8 .

Entre 1260 y 1308°C el compuesto anteriormente descrito experimenta una reacción reversible que origina como producto de reacción un óxido doble de uranio y co-

balto. Este óxido mixto ha sido estudiado por difracción de Rayos-X. Presenta una estructura cúbica tipo fluorita con un parámetro de celdilla $a=5,269$ y parece responder a la fórmula U_2O_6Co . El exceso de uranio aparece en forma de U_3O_8 (Tabla XXVIII).

T A B L A XXV

LINEAS DE DIFRACCION DE RAYOS-X DEL $U_{30}O_{10}Co$ OBTENIDO POR
CALCINACION A $450^{\circ}C$ DEL $[UO_2(C_2H_5COO)_3]_3CONH_4 \cdot 6H_2O$

d(A)	I/I	hkl
5,14	10	102
4,11	63	004
3,23	100	200
2,56	40	204
2,04	12	008
1,90	20	220
1,73	16	208
1,72	16	224
1,64	10	400

T A B L A XXVI

LINEAS DE DIFRACCION DE RAYOS-X IDENTIFICADAS EN EL RESIDUO
DE CALCINACION A 1000°C DEL $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{CONH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

d(Å)	I/I	hkl	Compuesto
4,59	36	101	UO_4Co
4,14	95	100	U_3O_8
3,47	16	020	UO_4Co
3,41	100	011	U_3O_8
3,36	55	020	U_3O_8
3,24	55	200	UO_4Co
2,77	58	121	UO_4Co
2,63	80	111	U_3O_8
2,61	44	120	U_3O_8
2,37	18	220	UO_4Co
2,29	13	202	UO_4Co
2,07	24	200	U_3O_8
1,98	16	210	U_3O_8
1,95	19	031	U_3O_8
1,91	12	222	UO_4Co
1,766	80	131	U_3O_8
1,769	75	321	UO_4Co

T A B L A XXVII

LINEAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X IDENTIFICADAS EN EL RESIDUO
DE CALCINACION A 1200°C DEL $[UO_2(C_2H_5COO)_3]_3CONH_4 \cdot 6H_2O$.

d(A)	$\text{sen}^2_{\text{exp.}}$	$\text{sen}^2_{\text{cal.}}$	I/I	hkl
5,11	0,0227	0,0225	12	021
4,12	0,0349	0,0346	71	200
3,90	0,0389	0,0389	23	031
3,81	0,0404	0,0408	13	012
3,41	0,0505	0,0506	100	022
3,35	0,0528	0,0526	73	040
3,11	0,0612	0,0613	21	140
3,06	0,0640	0,0642	18	230
2,62	0,0857	0,0853	71	222
2,60	0,0874	0,0874	53	301
2,06	0,1387	0,1387	23	400
1,95	0,1561	0,1559	40	062

T A B L A XXVIII

LINEAS DE DIFRACCION DE RAYOS-X IDENTIFICADAS EN EL RESIDUO
DE CALCINACION A 1300°C DEL $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3\text{CoNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

d(Å)	I/I	hkl	Compuesto
4,14	100	100	U_3O_8
3,42	91	011	U_3O_8
3,36	62	020	U_3O_8
3,03	87	111	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Co}$
2,62	97	200	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Co}$
2,07	24	200	U_3O_8
1,98	16	210	U_3O_8
1,95	25	031	U_3O_8
1,86	43	220	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Co}$
1,76	40	131	U_3O_8
1,58	32	311	$\text{U}_2\text{O}_6\text{Co}$
$\text{U}_2\text{O}_6\text{Co}$ cúbico $a=5,269 \text{ Å}$.			

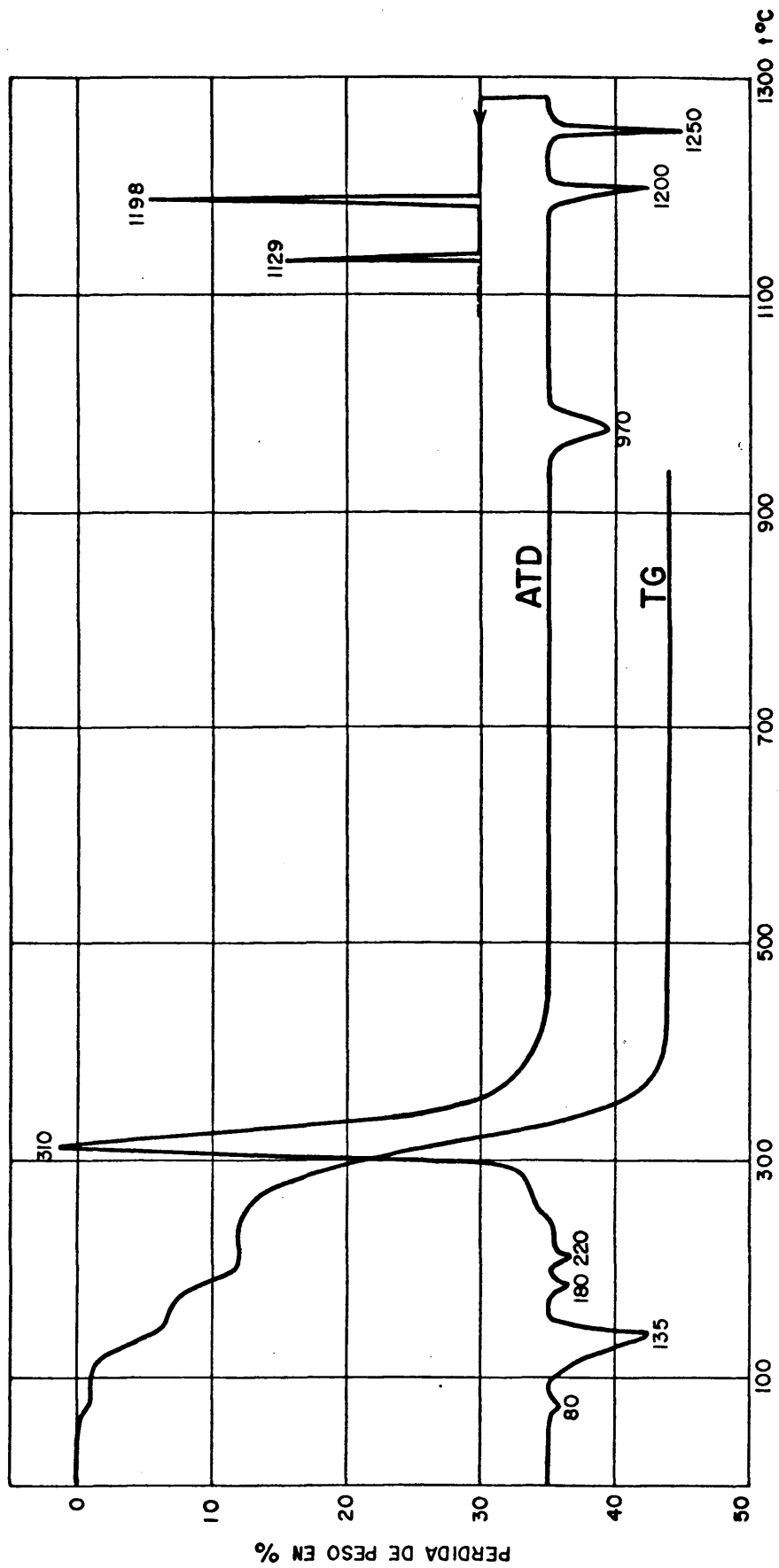


Fig.8 Curvas de ATD y TG del $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{CoNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

T A B L A XXIX

RESUMEN DEL COMPORTAMIENTO TERMICO DEL $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{CoNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

C O M P U E S T O	Intervalo del efecto térmico	Transformación	Perdida de peso Cal.	Perdida de peso Exp.
$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{CoNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ↓	70 - 186°C	Eliminación de una molécula de agua.	1,09	1,07
$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{CoNH}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ↓	85 - 150°C	Eliminación de 5 molé-	5,44	5,43
$3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 + \text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 +$ $+ \text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})$ ↓	166 - 230°C 270 - 400°C	Eliminación de una molécula de $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})$ Combustión de la materia orgánica,	5,50 31,49	5,57 31,90
$\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Co}$ ↓	980 - 1020°C	Descomposición del $\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Co}$.		
$\text{UO}_4\text{Co} + \frac{2}{3}\text{U}_3\text{O}_8$ ↓	1186 - 1209°C	Cambio de fase reversible.		
Fase no identificada	1236 - 1254	Formación del $\text{U}_2\text{O}_6\text{Co}$.		

c) Derivado de níquel: $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Ni.NH}_4.7\text{H}_2\text{O}$ (tris-dioxo-tris propionato uranato (VI) de níquel (II) y amonio heptahidratado).

La primera reacción que se produce durante el tratamiento térmico de este compuesto es, como era de esperar, la deshidratación.

El proceso de deshidratación transcurre en dos pasos sucesivos, originando los efectos endotérmicos que aparecen a 80 y 125°C en la curva de análisis térmico diferencial. En este intervalo de temperaturas la curva termogravimétrica presenta dos escalones. La pérdida de peso correspondiente al primero de ellos equivale al 1,06%, mientras que la del segundo es del 6,47%. Ambas pérdidas concuerdan estequiométricamente con la eliminación sucesiva de una y seis moléculas de agua.

Los diagramas de difracción de Rayos-X realizados, nos han permitido comprobar que, con la pérdida de la primera molécula de agua, el propionato de uranilo, níquel y amonio heptahidrato no modifica su estructura cristalina. El compuesto anhidro no ha podido ser aislado; sin embargo, suponemos que la eliminación de las restantes moléculas de agua modifican la estructura cristalina y molecular de la sal.

A partir de 160°C se aprecia en la curva termoponderal una nueva pérdida de peso. Esta pérdida de peso, que finaliza a 230°C , representa el 5,43% de la muestra inicial y coincide con el porcentaje de pérdida calculado para la eliminación de una molécula de propionato amónico (5,45%).

A 250°C aproximadamente, se inicia un fuerte efecto exotérmico en la curva de análisis térmico diferencial que se prolonga hasta los 375°C . Este efecto y la pérdida de peso correspondiente, que se observa en la curva termogravimétrica en el mismo intervalo de temperaturas, se atribuyen a la descomposición de la materia orgánica de la muestra.

El residuo de termolisis a 450°C ha sido identificado por difracción de Rayos-X como $\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Ni}$ (Tabla XXX). La pérdida de peso total que experimenta la sal a 450°C es del 43,79%, mientras que la calculada teóricamente para la eliminación total de la materia orgánica y la formación del triuranato de níquel es del 44,12%.

El triuranato de níquel es estable hasta los 980°C , temperatura a la que descompone originando como productos de reacción U_3O_8 y NiO , como se ha podido comprobar por difracción de Rayos-X. La pérdida de peso que implica esta reacción está perfectamente reflejada en la

curva termogravimétrica por el escalón que aparece a 980°C , equivalente a la eliminación de media molécula de oxígeno (0,95%). Estos óxidos no experimentan transformación alguna por debajo de 1300°C , temperatura máxima alcanzada en nuestras experiencias.

T A B L A XXX

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS-X DEL $U_3O_{10}Ni$ OBTENIDO POR CAL-
CINACION A $450^{\circ}C$ DEL $\{UO_2(C_2H_5COO)_3\}_3NiNH_4 \cdot 7H_2O$.

d(Å)	I/I	hkl
5,09	7	102
4,04	66	004
3,26	100	200
2,54	30	204
2,02	11	008
1,88	18	220
1,71	21	224
1,63	11	400
1,528	7	404
$U_3O_{10}Ni$ ortorrómbico $a=7,52 \text{ Å}$ y $c=16,16 \text{ Å}$		

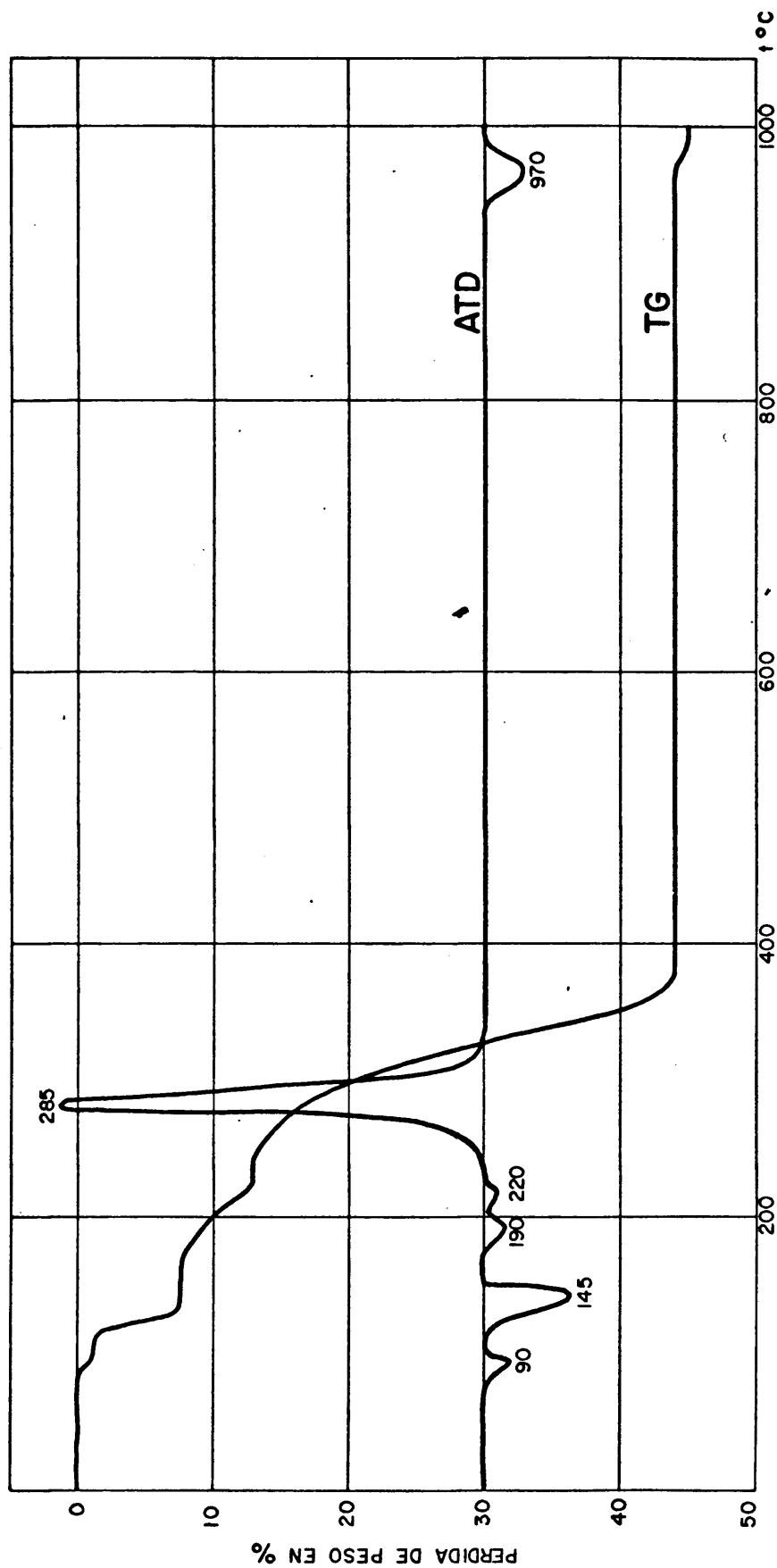


Fig. 9 Curvas de ATD y TG del $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Ni}\cdot\text{NH}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

T A B L A XXXI

RESUMEN DEL COMPORTAMIENTO TERMICO DEL $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{NiNH}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

COMPU EST O	Intervalo del efecto térmico	Transformación	Pérdida de peso Cal. Exp.
$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{NiNH}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ \downarrow $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{NiNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ \downarrow $3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 + \text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 + \text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})$ \downarrow $\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Ni}$	<p>75 - 100°C</p> <p>110 - 150°C</p> <p>155 - 250°C</p> <p>253 - 325°C</p> <p>970 - 1010°C</p>	<p>Eliminación de una molécula de agua.</p> <p>Eliminación de 6 moléculas de agua</p> <p>Eliminación de una molécula de $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})$ Combustión de la materia orgánica</p> <p>Descomposición del $\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Ni}$</p>	<p>1,08 1,03</p> <p>6,46 6,50</p> <p>5,45 5,49</p> <p>31,14 30,77</p> <p>0,96 1,10</p>

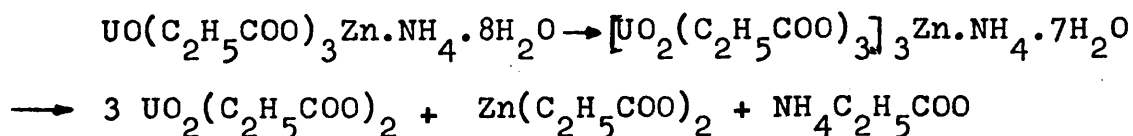
D) Derivado de cinc: $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{Zn.NH}_4.8\text{H}_2\text{O}$ (tris-dioxo-tris propionato uranato (VI) de cinc y amonio octohidrato).

En la figura 10 se muestran las curvas de análisis térmico diferencial y termogravimétrico de este compuesto.

Los primeros efectos endotérmicos a 75°C y 113°C se han atribuido a la deshidratación de la sal. Las pérdidas de peso observadas en la curva termoponderal, entre 100 y 150°C , son del 1,06 y del 7,43%, respectivamente, valores que concuerdan con los calculados teóricamente para la eliminación de 1 y 7 moléculas de agua.

El compuesto anhidro no ha podido ser aislado por las mismas razones que hemos expuesto al describir el comportamiento térmico de los derivados que contienen cobalto, manganeso o níquel y amonio en su molécula.

El esquema de reacción más probable para el proceso de deshidratación del propionato de uranilo, cinc y amonio es el siguiente:



La pérdida de la primera molécula de agua no modifica la estructura cristalina del compuesto, como se ha podido comprobar por difracción de Rayos-X; por el contrario, la deshidratación total parece ir acompañada de la descomposición de la sal.

Entre 150 y 250°C, la curva de análisis termogravimétrico presenta una nueva pérdida de peso del 5,50%, equivalente a la eliminación de una molécula de propionato amónico. La sublimación del propionato amónico es la causa de los dos pequeños efectos endotérmicos que se observan en la curva de análisis térmico diferencial entre 220 y 260°C.

A 260°C se inicia la combustión de la materia orgánica, originando un fuerte efecto térmico; esta reacción se prolonga hasta alcanzar los 400°C. La pérdida de peso que registra la curva termoponderal entre 250 y 410°C es del 30,26%.

El residuo de pirolisis a 450°C se ha identificado mediante difracción de Rayos-X como $U_3O_{10}Zn$; las líneas de difracción de este triuranato se recogen en la tabla XXXII.

El triuranato de cinc es estable hasta 940°C. El efecto endotérmico que se observa entre 940 y 960°C, se

debe a la descomposición del $U_3O_{10}Zn$, para dar como productos finales de reacción U_3O_8 y ZnO , como se ha podido comprobar por difracción de Rayos-X.

El residuo de calcinación a 1000, 1100 y 1200°C experimenta una pérdida de peso. Esta pérdida de peso, como ya se dijo en la sección 4.1., se atribuye a la volatilización del óxido de cinc.

T A B L A XXXII

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS-X DEL $U_3O_{10}Zn$ OBTENIDO POR CALCINACION A $450^{\circ}C$ DEL $[UO_2(C_2H_5COO)_3]_3ZnNH_4 \cdot 6H_2O$.

d(Å)	I/I	hkl
5,12	9	102
4,11	65	004
3,28	100	200
2,56	53	204
2,05	12	008
1,89	22	220
1,74	20	208
1,72	16	224
1,64	11	400
1,526	8	404
$U_3O_{10}Zn$ Ortorrómico $a=7,56 \text{ Å}$ y $c=16,38 \text{ Å}$		

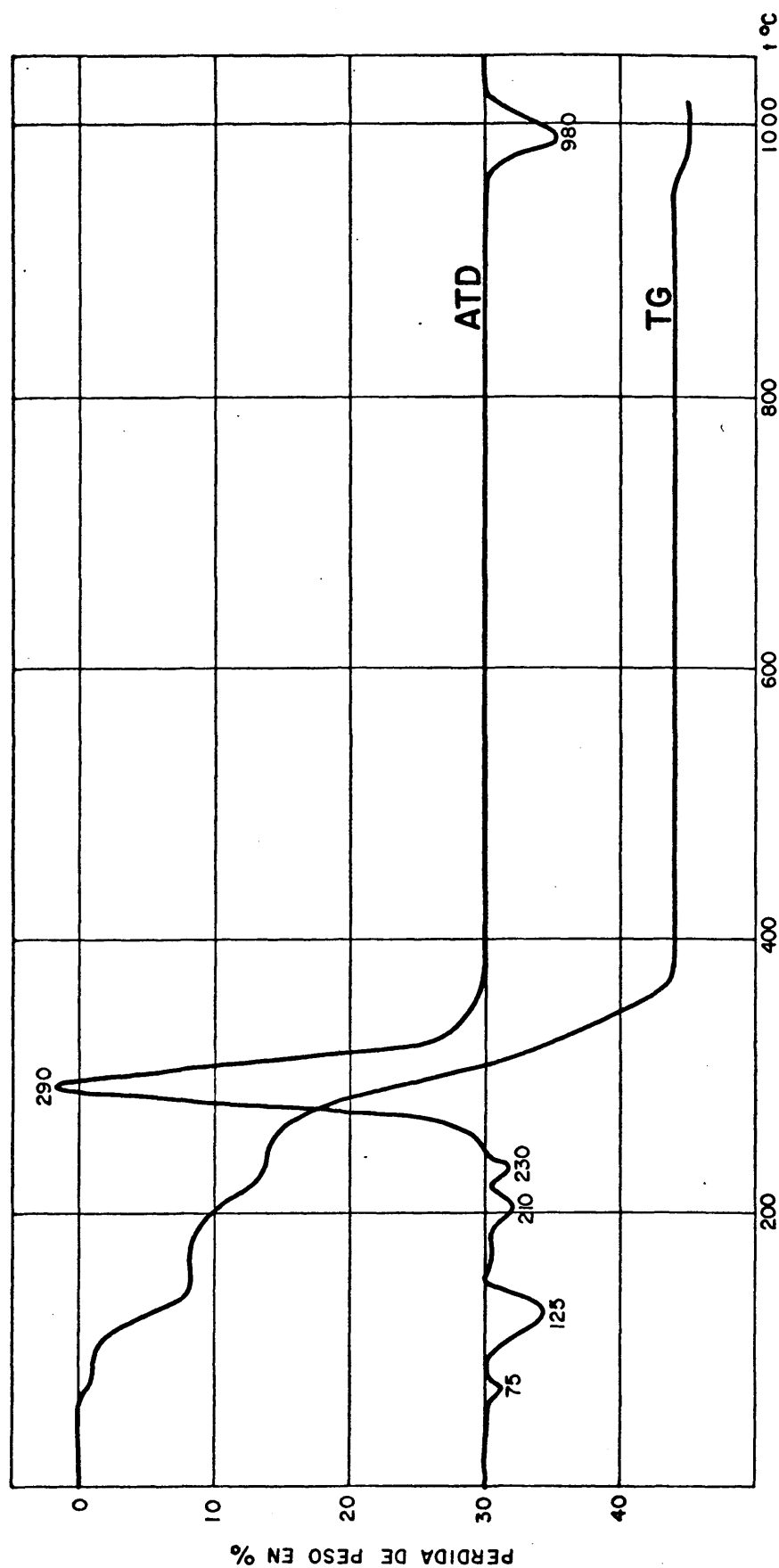


Fig.10 Curvas de ATD y TG del $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3 \cdot \text{ZnNH}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

T A B L A XXXIII

RESUMEN DEL COMPORTAMIENTO TERMICO DEL $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{ZnNH}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

C O M P U E S T O	Intervalo del efecto térmico	Transformación	Pérdida de peso Cal. Exp.
$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{ZnNH}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ \downarrow $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{ZnNH}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ \downarrow $3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 + \text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})$ \downarrow $\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Zn}$	<p>70 - 83°C</p> <p>90 - 150 °C</p> <p>150 - 250°C</p> <p>252 - 375°C</p> <p>970 -1020°C</p>	<p>Eliminación de una molécula de agua</p> <p>Eliminación de 7 moléculas de agua.</p> <p>Eliminación de una molécula de $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})$</p> <p>Combustión de la materia orgánica.</p> <p>Descomposición del $\text{U}_3\text{O}_{10}\text{Zn}$</p>	<p>1,06</p> <p>7,43</p> <p>5,37</p> <p>30,69</p> <p>0,95</p> <p>1,07</p> <p>7.52</p> <p>5,36</p> <p>30,26</p> <p>0,95</p>

V. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION EN EL INFRARROJO

V. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION EN EL INFRARROJO

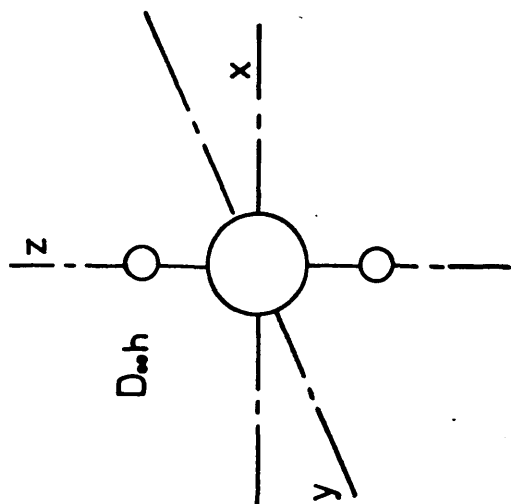
El ión uranilo aislado presenta una simetría molecular $D_{\infty h}$, en la figura 11 se presentan los modos normales de vibración de este ión.

La vibración ν_1 , de especie A_1 , es activa únicamente en el espectro Raman, sin embargo, se ha comprobado experimentalmente que esta vibración puede activarse por las vibraciones del retículo y aparecer en el espectro infrarrojo de algunos derivados.

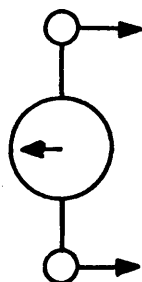
La vibración ν_{2ab} , doblemente degenerada, puede desdoblarse en dos componentes cuando los iones UO_2^{++} se encuentran sometidos a un campo externo cuya dirección no coincide con la del eje O-U-O.

Además de las vibraciones fundamentales del ión uranilo, hay que tener en cuenta la combinación $\nu_1 + \nu_3$, que aparece como una banda débil en la región comprendida entre 1770 y 1790 cm^{-1} , y que permite calcular por diferencia con la ν_3 la posición de la vibración ν_1 .

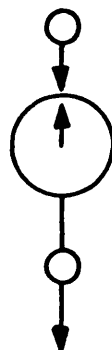
El ión $CH_3CH_2COO^-$ puede coordinarse al catión uranilo de diversas maneras, todas ellas aparecen representadas en la figura 12. La estructura II sería la más fácil de identificar, ya que la presencia de un grupo $-C=O$



$\gamma_1; \gamma_s (UO_2), \Sigma_g^+$
Ra 850 cm⁻¹



$\gamma_{2ab}; (UO_2), \Pi_u$
IR 250 cm⁻¹



$\gamma_3 \gamma_{as} (UO_2), \Sigma_u^+$
IR 930 cm⁻¹

Fig. 1.1 Vibraciones normales del ión uranilo

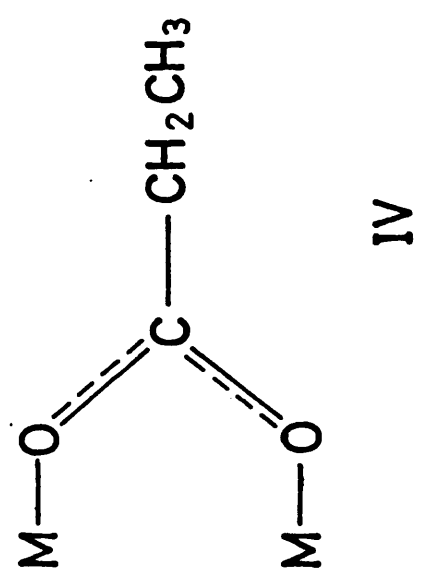
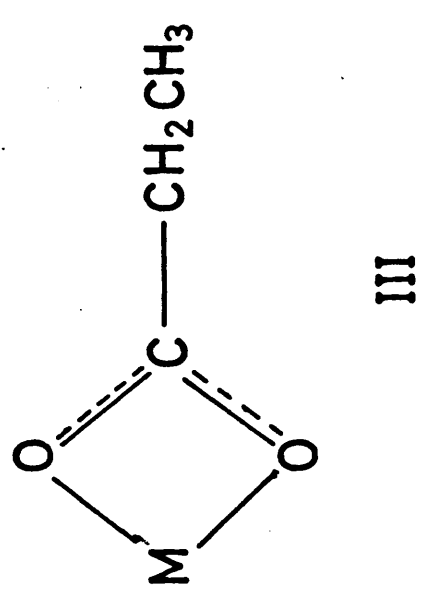
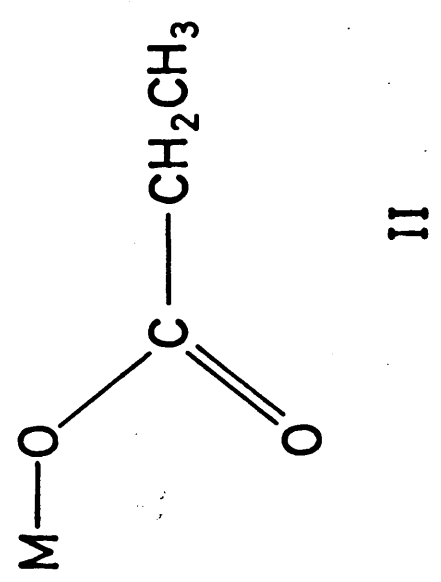
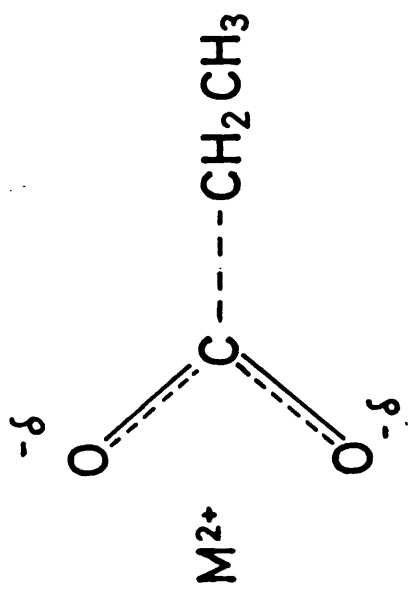


Fig. 12 Esquemas de coordinación del anión propionato

libre, daría lugar a una absorción muy fuerte hacia 1720 cm^{-1} (67).

La estructura III aparece en el acetato de uranilo y sodio (14), en el acetato de uranilo y cinc (66) y en los propionatos y butiratos de uranilo con cationes alcalinos estudiados por Arenas y Col. (59,64,65). Esta estructura parece ser la más probable para los compuestos estudiados en esta memoria. De acuerdo con lo expuesto, los tres aniones propionato se coordinarían al ión uranilo a través de los dos átomos de oxígeno del grupo carboxilato, situándose en el plano ecuatorial y ocupando posiciones alternas por encima y por debajo del citadoplano. El número de coordinación sería, por tanto, seis en torno al ión uranilo.

Los espectros infrarrojos de estos compuestos de uranio se muestran en las figuras 13-21, y en las tablas aparecen recopilados los valores de las bandas de vibración.

5.1. Vibraciones del ión uranilo

La banda observada a 256 cm^{-1} ha sido atribuida a la vibración ν_{2ab} del ión uranilo, que aparece en todos los compuestos como una sola componente activa.

La vibración ν_3 se observa como una banda muy in-

tensa a 940 cm^{-1} . Esta vibración y la combinación $\nu_1 + \nu_3$, que aparece a 1780 cm^{-1} como una banda muy débil, permite calcular por diferencia la posición de la vibración ν_1 . Esta última aparece en todos los complejos como una banda débil y su posición coincide con la calculada teóricamente, 850 cm^{-1} .

5.2. Vibraciones del anión propionato

Las bandas observadas en el espectro infrarrojo de estos complejos se han asignado por comparación con los espectros de los propionatos de uranilo y metales alcalinos descritos por Arenas, Rojas y Bermúdez (59); compuestos que contienen el anión dioxotris propionato uranato (VI) en su molécula y cuyos espectros infrarrojos son idénticos al de los compuestos estudiados en esta memoria, si exceptuamos la zona en la que aparecen las bandas de las vibraciones de la molécula de agua.

5.3. Vibraciones del agua

Como ya hemos dicho anteriormente al estudiar el comportamiento térmico de estos compuestos (Sección 4), todos ellos cristalizan hidratados. Sin embargo, mientras que el propionato de uranilo, manganeso y sodio y el propionato de uranilo, cobalto y sodio pierden el agua de hidratación en un sólo proceso, los demás complejos des-

hidratan en dos pasos sucesivos, como puede verse en las curvas de análisis térmico. Este hecho parece indicar la presencia de dos tipos de moléculas de agua en los compuestos descritos en segundo lugar.

Las bandas observadas en los espectros infrarrojos del propionato de uranilo, manganeso y sodio y del propionato de cobalto y sodio a 3360 y 3240 cm^{-1} , se han atribuido a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de la molécula de agua. La banda observada a 1668 cm^{-1} se ha asignado a la vibración de deformación del agua. La alta frecuencia a la que aparece la banda de deformación, menor que las observadas en la molécula de agua líquida (70), parecen indicar la presencia de enlaces de hidrógeno en estos compuestos, mientras que las bajas frecuencias a que aparecen las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica pueden ser indicios de la existencia de agua coordinada (69,66,71,68).

Estas mismas bandas y a las mismas frecuencias aparecen en los espectros de los restantes complejos, además se observan bandas de intensidad débil a 3595 y 1618 cm^{-1} , frecuencias de vibración a las que aparecen normalmente los modos de tensión asimétrica y de deformación de agua libre.

Estos datos están de acuerdo con los resultados

obtenidos de los análisis térmicos, de los cuales se deducía la existencia de dos tipos de moléculas de agua en estos compuestos.

Por otra parte, en los espectros infrarrojos obtenidos con las muestras parcialmente deshidratadas, esto es, una vez que han perdido el primer grupo de moléculas de agua, una o dos según los casos, no se observa ninguna alteración, a excepción de la desaparición de las bandas a 3595 y 1618 cm^{-1} , hecho que confirma la naturaleza de este agua.

Puesto que en nuestros compuestos, todas las posiciones de coordinación en torno al ión uranilo están ocupadas por aniones propionato, parece ser posible que el resto de las moléculas de agua, es decir, las que se eliminan a temperatura superior, estén coordinadas al catión y enlazadas por puentes de hidrógeno.

En el espectro infrarrojo de los compuestos anhidros sólo se observan las bandas de las vibraciones características del propionato de uranilo anhidro (64); hecho que confirma la descomposición del complejo cuando se deshidrata totalmente. En la figura 22, se muestra el espectro infrarrojo del propionato de uranilo, cobalto y sodio deshidratado a 180°C.

5.4. Vibraciones del amonio

Las vibraciones del amonio aparecen como bandas muy débiles a 3130, 3060 y 1430 cm^{-1} , parcialmente solapadas las dos primeras por ancha banda del agua, mientras que la banda de 1430 cm^{-1} se observa como un pequeño hombro.

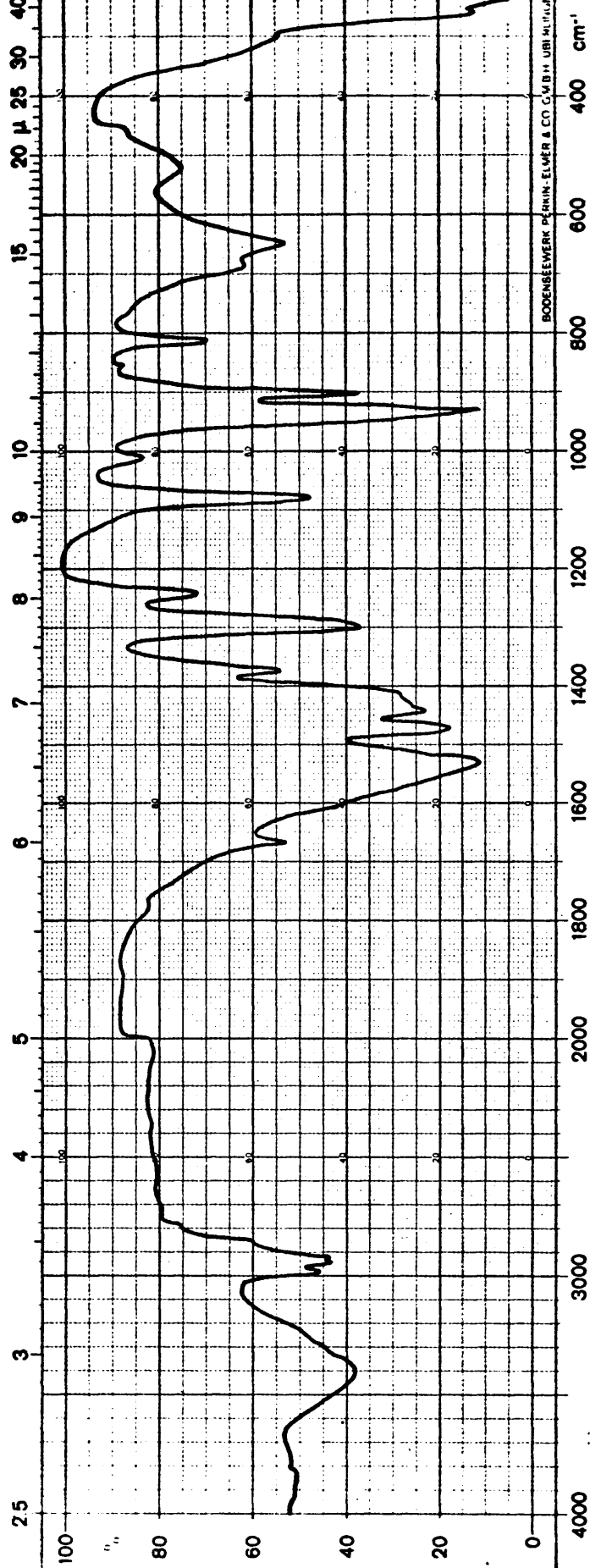


Fig.13 Espectro infrarrojo del $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3\text{MnNa} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

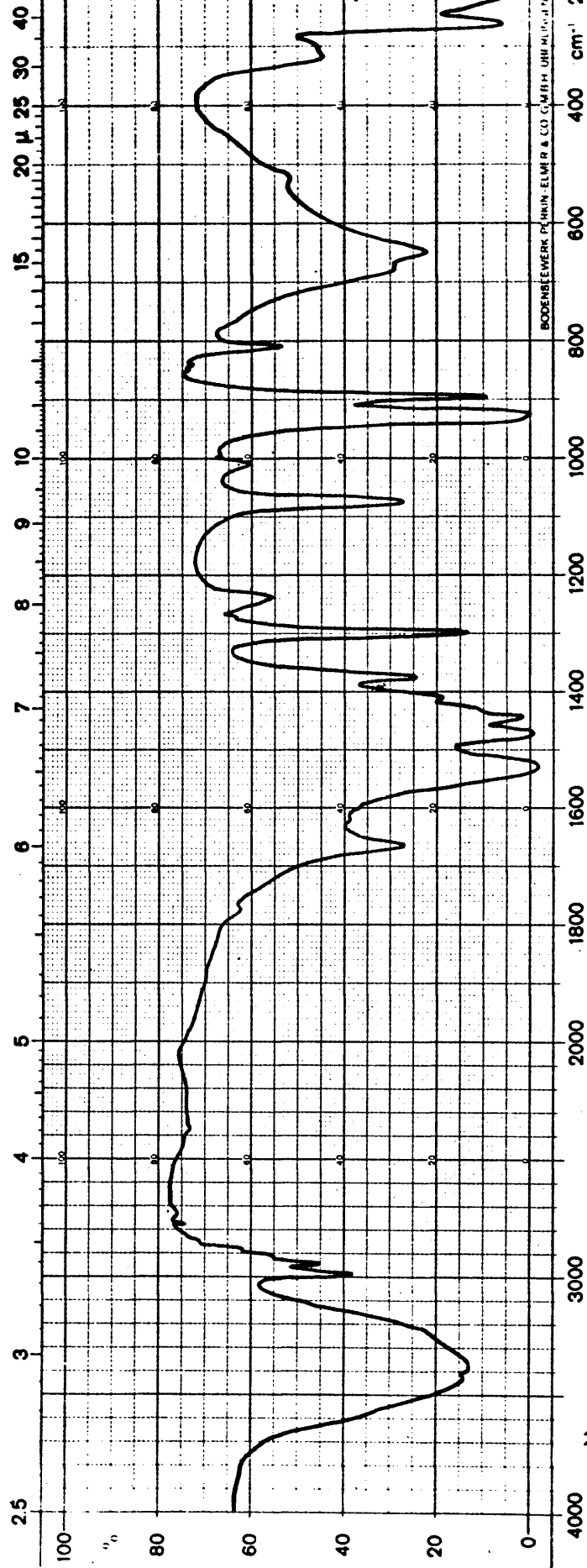


Fig. 14 Espectro infrarrojo del $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3\text{CoNa} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

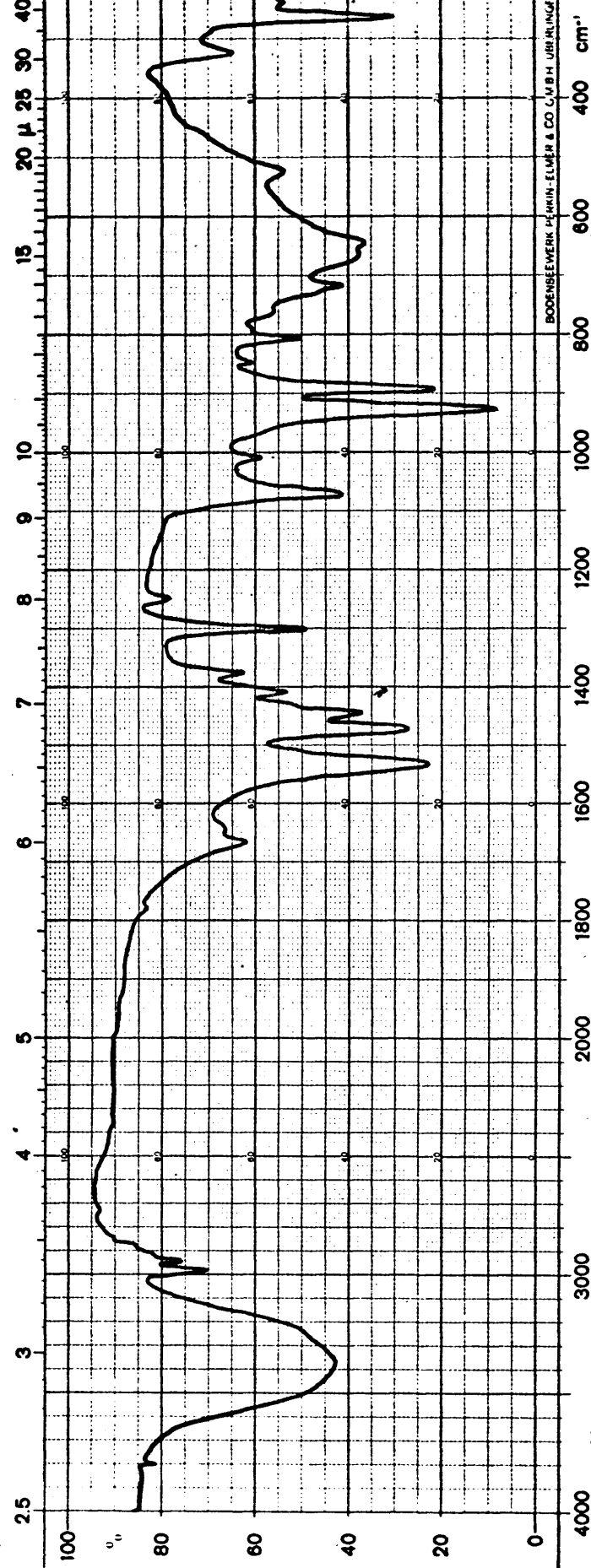


Fig. 15 Espectro infrarrojo del $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

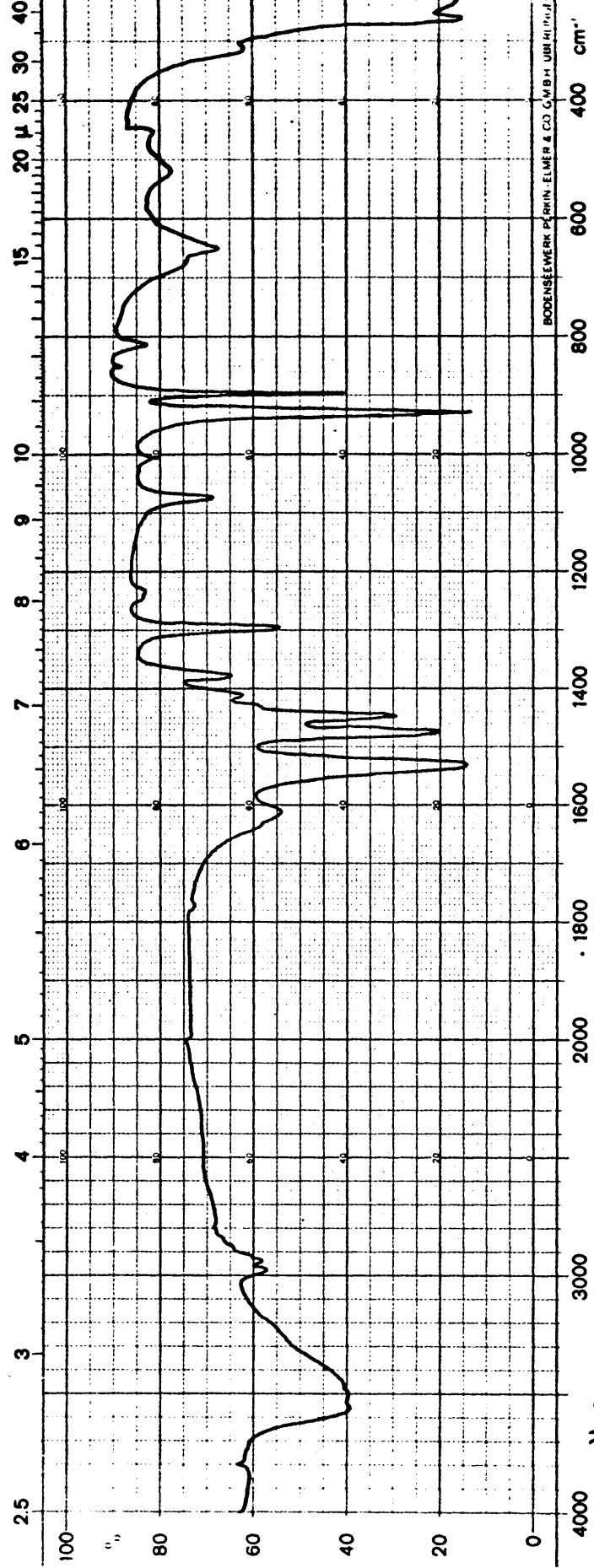


Fig. 16 Espectro infrarrojo del $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3\text{ZnNa} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

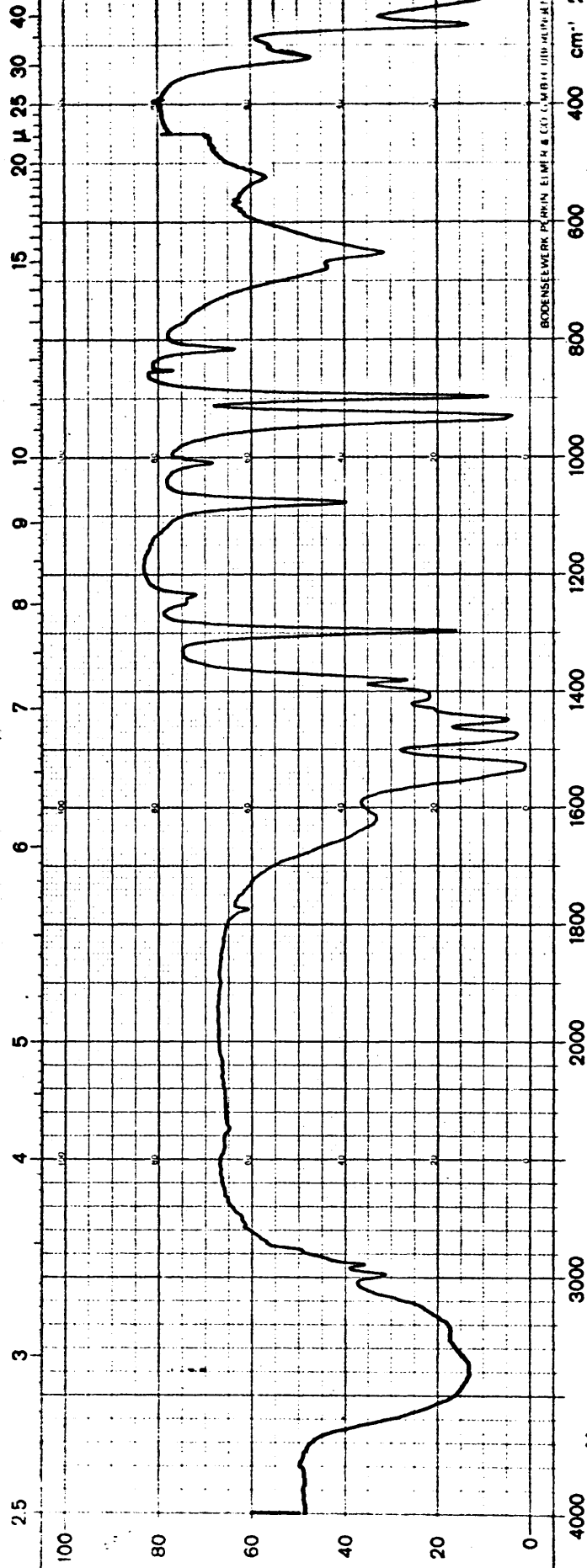


Fig. 17 Espectro infrarrojo del $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3\text{MnNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

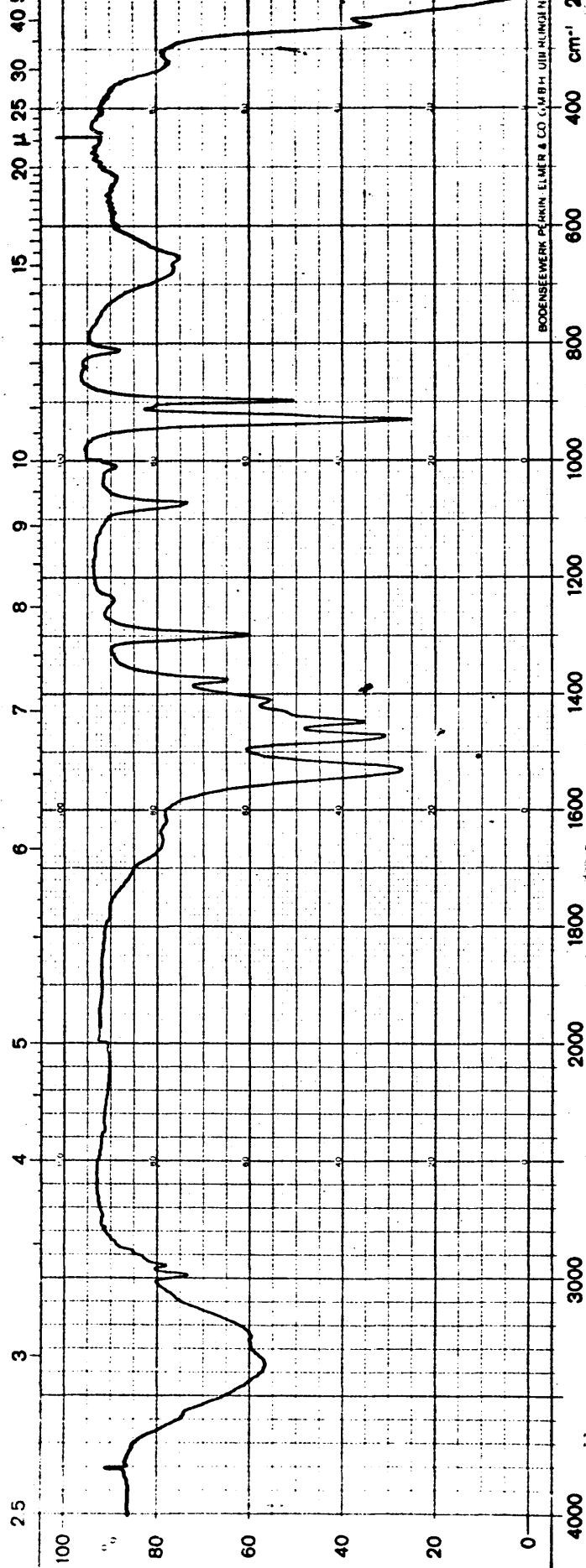


Fig. 18 Espectro infrarrojo del $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3 \text{CoNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

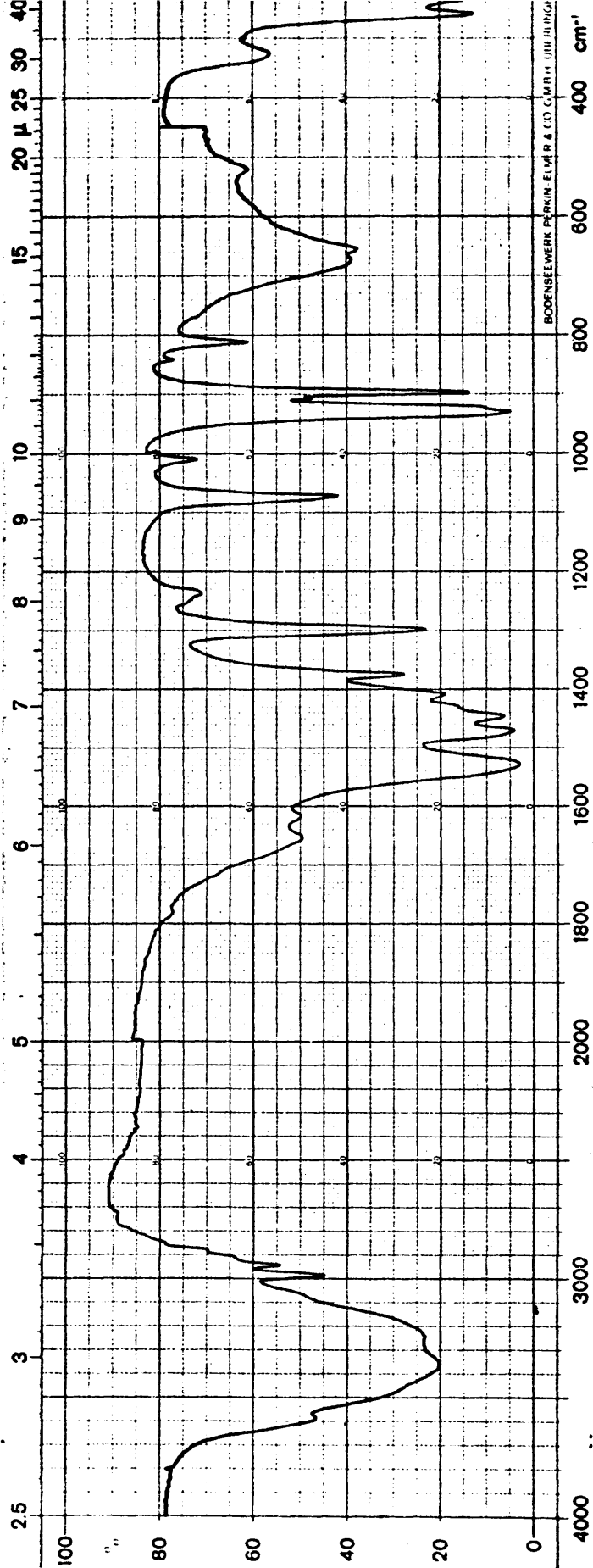


Fig. 20 Espectro infrarrojo del $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3\text{NH}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

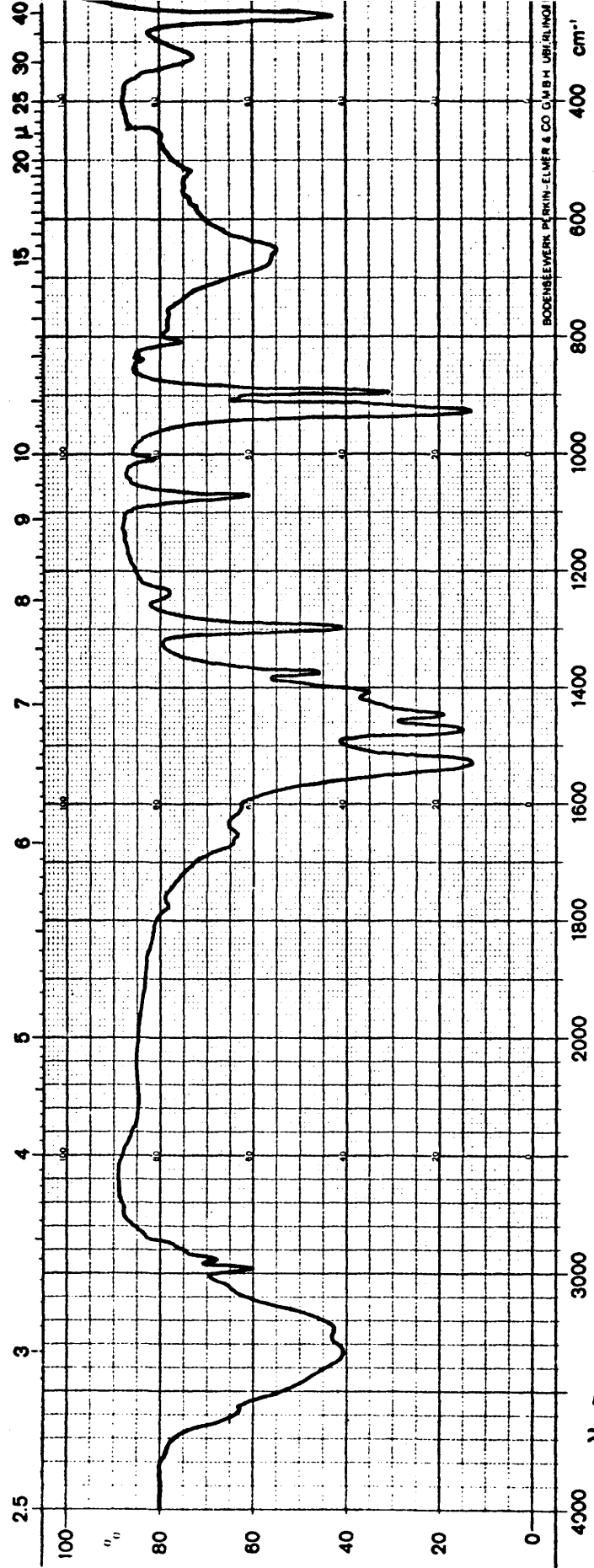


Fig. 20 Espectro infrarrojo del $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3\text{ZnNH}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

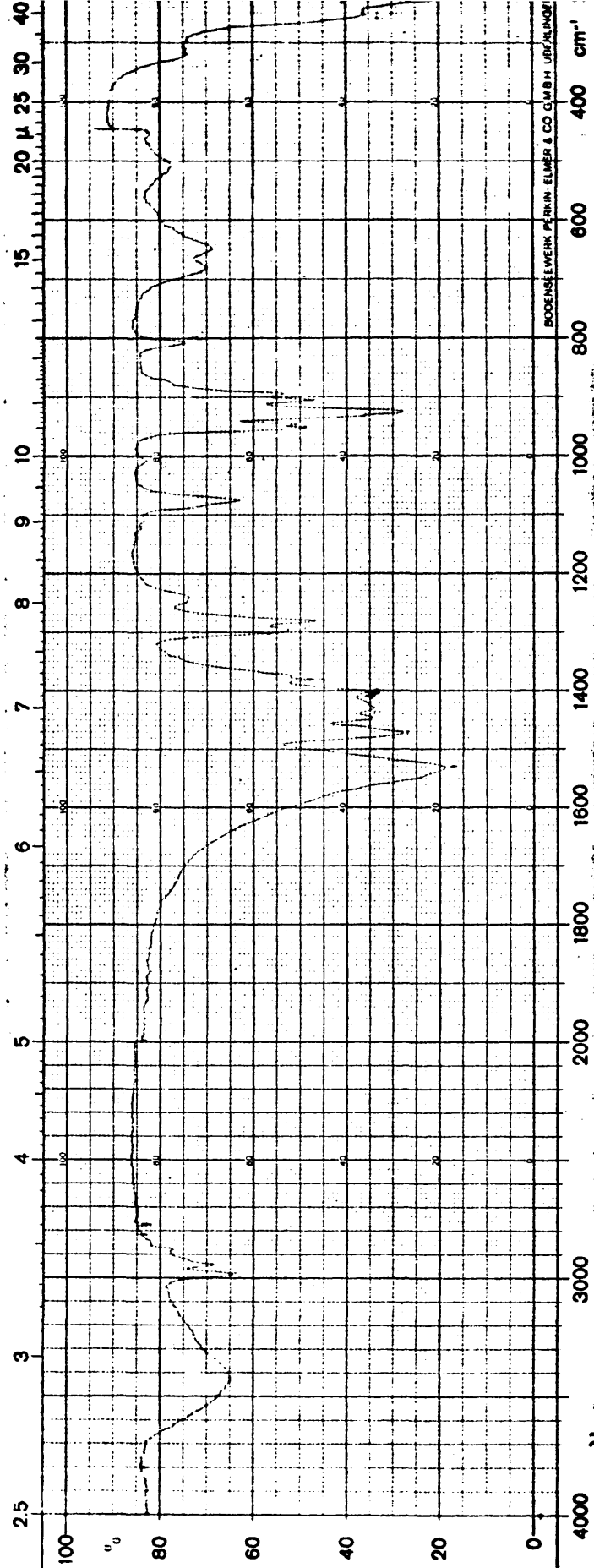


Fig. 21 Espectro infrarrojo del $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3\text{CoNa} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ deshidratado a 180°C

T A B L A XXXIV

FRECUENCIAS Y ASIGNACIONES DE LAS VIBRACIONES DE LAS BANDAS
DE ABSORCION EN EL INFRARROJO DE LOS PROPIONATOS COMPLEJOS DE
URANILO MANGANESO COBALTO NIQUEL O CINC Y SODIO (ν , en cm^{-1})

INTENSIDAD	$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3\text{M}^{++}\text{Na}$				VIBRACIONES
	Mn ²	Co ²	Ni ²	Zn	
s	260	256	261	260	$\nu_{2ab}(\text{UO}_2)$
m	304	319	324	315	$\delta(\text{CCC})$
w	520	522	530	520	$\Delta_{\text{as}}(\text{OCO})$
m	650	650	645	650	$\Gamma^-(\text{OCO}), \bar{\Gamma}_2$
w	690	680	665	675	
m	812	810	807	814	$r(\text{CH}_2)$
vw	855	840	848	851	$\nu_1; \nu_s(\text{UO}_2)$
vw	---	850	---	---	
s	902	896	896	895	$\nu_s(\text{CCC})$
s	930	926	928	929	$\nu_3; \nu_{as}(\text{UO}_2)$
w	1012	1010	1010	1006	$r(\text{CH}_3)$
s	1080	1076	1074	1075	$\nu_{as}(\text{CCC})$
w	1240	1238	1236	1240	$t(\text{CH}_2)$
s	1300	1298	1296	1294	$w(\text{CH}_2)$
m	1375	1377	1370	1378	$\delta_s(\text{CH}_3)$
sh	1414	1409	1405	1410	$\nu_s(\text{OCO})$
sh	1428	1429	----	----	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
s	1444	1446	1440	1448	$as(\text{CH}_2)$
s	1472	1470	1470	1474	$\delta(\text{CH}_2)$
s	1530	1530	1530	1533	$\nu_{as}(\text{OCO})$
sh			1630	1612	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
m	1668	1668	1660	1640	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
vw	1775	1778	1776	1774	$\nu_1 + \nu_3$
w	2850	2878	----	2880	$\nu_s(\text{CH}_2)$
m	2920	2916	2920	2916	$\nu_s(\text{CH}_3)$
m	2940	2940	2940	2941	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
m	2980	2984	2982	2980	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
sh	3300	3380	3220	3460	(H_2O)
b	3400	3430	3360	3490	(H_2O)
				3560	$\nu(\text{H}_2\text{O})$

s=fuerte; m=media; w=débil; vw=muy débil
sh=hombro; b=ancha.

T A B L A XXXV

FRECUENCIAS Y ASIGNACIONES DE LAS VIBRACIONES DE LAS BANDAS DE ABSORCION EN EL INFRARROJO DE LOS PROPIONATOS COMPLEJOS DE URANILO MANGANESO, COBALTO, NIQUEL O CINC, Y AMONIO (ν , en cm^{-1}).

INTENSIDAD	$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_3 \text{M}^{++}\text{NH}_4$				VIBRACIONES
	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	
s	266	260	258	256	$\nu_{2ab}(\text{UO}_2)$
m	322	322	325	320	$\delta(\text{CCC})$
vw	525	518	520	520	$\Delta_{as}(\text{OCO})$
s	652	655	655	650	$\Gamma(\text{OCO}), \Gamma_2$
m	678	677	672	678	
m	817	811	812	813	$r(\text{CH}_2)$
w	852	840	842	850	$\nu_1; \nu_s(\text{UO}_2)$
s	898	898	898	895	$\nu_s(\text{CCC})$
s	930	930	930	930	$\nu_3; \nu_{as}(\text{UO}_2)$
w	1010	1008	1010	1008	$\nu_r(\text{CH}_3)$
s	1078	1072	1072	1075	$\nu_{as}(\text{CCC})$
w	1235	1238	1237	1230	$t(\text{CH}_2)$
s	1296	1298	1298	1295	$w(\text{CH}_2)$
s	1380	1375	1375	1380	$\delta_s(\text{CH}_3)$
s	1410	1410	1410	1408	$\nu_s(\text{OCO})$
sh	1430	1430	1430	1430	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
s	1448	1448	1445	1448	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
s	1475	1472	1470	1472	$\delta(\text{CH}_2)$
s	1530	1530	1528	1528	$\nu_{as}(\text{OCO})$
w	1615	1618	1615	1610	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
w	1650	1650	1650	1655	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
vw	1775	1780	1780	1770	$\nu_1 + \nu_3$
w	2945	2942	2940	2940	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
s	2990	2992	2983	2983	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
sh	3060	3059	3060	3059	$\nu_1(\text{NH}_4)$
sh	3130	3130	3130	3130	$\nu_3(\text{NH}_4)$
b	3200	3240	3240	3230	(H_2O)
b	3400	3360	3360	3340	(H_2O)
sh	3595	3595	3590	3580	$\nu(\text{H}_2\text{O})$

s=fuerte; m=medio; w=débil; vw=muy débil; sh=hombro
b=ancho.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Las conclusiones de mayor interés que hemos extraído del trabajo que acabamos de exponer son las siguientes:

- 1.- Se han sintetizado ocho nuevos derivados de uranilo y diversos cationes con ácido propiónico que responden a la fórmula general: $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3\text{M}^{++}\text{M}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$, en donde $\text{M} = \text{Mn}^{++}, \text{Co}^{++}, \text{Ni}^{++}$ y Zn^{++} , $\text{M}^+ = \text{Na}^+$ y NH_4^+ , y $n=6, 7$ y 8 .
- 2.- Se ha puesto de manifiesto que el anión común a todos ellos es el dioxotris propionato uranato (VI), siendo seis el número de coordinación en torno al ión uranilo y estando los ligandos situados en el plano ecuatorial a dicho ión.
- 3.- El propionato de uranilo, cinc y sodio, el propionato de uranilo, níquel y sodio, así como todos los derivados amónicos pierden el agua de hidratación en dos procesos sucesivos. En el primero de ellos eliminan una o dos moléculas de agua, respectivamente, a temperaturas comprendidas entre 60 y 90°C . Las restantes moléculas de agua se eliminan a temperaturas superiores.

En el caso de los derivados que contienen manganeso o cobalto y sodio en su molécula, el proceso de des-

hidratación se produce en una sola reacción a temperaturas comprendidas entre 100 y 180°C.

Los resultados experimentales -comportamiento térmico de los complejos y espectroscopía de absorción en el infrarrojo, principalmente-, indican la presencia de puentes de hidrógeno en los enlaces de las moléculas de agua que se eliminan a más alta temperatura, pareciendo posible que dichas moléculas estén coordinadas al catión divalente.

4.- Con la deshidratación total de las sales se provoca la descomposición de las mismas, dando lugar a la formación de mezclas integradas por los propionatos simples de los cationes que intervienen en su composición. Este hecho pone de manifiesto el importante papel que juegan las moléculas de agua en la formación y estabilidad de los complejos.

5.- La calcinación de las sales amónicas, conduce a la formación de los triuranatos de los correspondientes metales divalentes a temperaturas sensiblemente inferiores ($\approx 200^{\circ}\text{C}$), a las reseñadas en las fuentes bibliográficas, lo que se atribuye tanto a la mayor reactividad de los óxidos formados en estas condiciones, como a la superior capacidad de difusión de los componentes y a la perfecta estequiometría de las mezclas.

6.- En el residuo de pirólisis del propionato de uranilo, manganeso y sodio a 1200°C , se ha puesto de manifiesto que, junto al diuranato sódico, existe un óxido mixto de uranio y manganeso que presenta una estructura cúbica tipo fluorita, con un parámetro de celdilla $a=5,30 \text{ \AA}$ y cuya fórmula más probable es $\text{U}_2\text{O}_6\text{Mn}$. Este mismo óxido doble ha sido también identificado como parte integrante de la mezcla que, junto al óxido de uranio, U_3O_8 , se obtiene al calcinar a unos 1200°C el propionato de uranilo, manganeso y amonio.

7.- El residuo de pirolisis a 1200°C del propionato de uranilo y cobalto y sodio, está constituido por una mezcla de diuranato sódico y "diuranato" de cobalto hexagonal. Al aumentar la temperatura a 1250°C , se produce un cambio de fase reversible que origina la formación de un compuesto cúbico con estructura tipo fluorita, isomorfo con el $\text{U}_2\text{O}_6\text{Mn}$, señalado anteriormente, cuyo parámetro de celdilla tiene un valor de $5,27 \text{ \AA}$. Como sucede en el caso del propionato de uranilo, manganeso y amonio, este compuesto se obtiene junto al U_3O_8 en el residuo de calcinación a 1300°C del derivado amónico de cobalto.

8.- En el residuo de calcinación del propionato de uranilo, níquel y sodio a 700°C , ha sido puesta de manifiesto la existencia de $\alpha\text{-UO}_4\text{Ni}$, compuesto que, según la bibliografía, sólo ha sido obtenido mediante reacciones en estado sólido a elevadas presiones y temperaturas.

9.- Durante el tratamiento térmico del propionato de uranilo, níquel y sodio, del derivado de cinc y sodio, así como en el caso de los complejos amónicos de estos cationes, no se han logrado obtener los óxidos mixtos de uranio con estructura tipo fluorita, debido posiblemente a que tanto el monouranato de níquel, el triuranato de níquel y el triuranato de cinc se descomponen al alcanzar los 960°C en sus respectivos óxidos, compuestos que no reaccionan entre sí por debajo de 1300°C , temperatura máxima que hemos alcanzado en nuestras experiencias.

10.- Para el análisis del níquel y cinc, realizado por espectroscopía de fluorescencia de Rayos-X, se ha elaborado un procedimiento original basado en el empleo de un patrón interno común a ambos elementos.

El método analítico es susceptible de ser generalizado, muy ventajosamente respecto a otros métodos convencionales, para la determinación directa de dos elementos metálicos en productos análogos a los estudiados en esta memoria.

B I B L I O G R A F I A

- 1 A. Muller, Z. Anorg. Chem, 109, 259 (1920).
- 2 R. Weindlang and K. Hager, Z. Anorg. Chem. 160, 201 (1927).
- 3 E. Rimbach, Ber. 37, 461 (1904).
- 4 C. Dittrich, Zeit fur anorg Chem. 29, 449 (1899).
- 5 H. Burger, Disertation Bonn pág. 55 (1904).
- 6 G. Courtois, Compt. Rend. 158, 1511 (1914).
- 7 F.E. Croxton, "Uranium and its Compounds" (Bibliografy) K-295 (pt 2), U.S. Atomic Energy Commission.
- 8 The National Nuclear Energy Series, U.S.A. Atomic Energy Commission (Manhattan Project Technical Section).
- 9 G.T. Seaborg and J.J. Katz, "The Actinide Elements" McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, 1954.
- 10 J.J. Katz and E. Rabinowitch. "The Chemistry of Uranium. The Element its Binary and Related Compound". Dover Publications, Inc New York, 1961.
- 11 I.I. Chernyaev, "Complex Compounds of Uranium". Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1966.
- 12 E.H.P. Cordfunke. "The Chemistry of Uranium". Including its Applications in Nuclear Technology. Elsevier Publishing Company 1969 pág. 98.

- 13 R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).
- 14 W.H. Zachariasen and H.A. Plettinger, Acta Crys. 12, 526 (1959).
- 15 J.J. Kazt and E. Rabinowitch, o.c. pág. 135.
- 16 W.H. Zachariasen. Acta Crys. 8, 847 (1954).
- 17 S.P. McGlyrn, J.K. Smith and W.C. Neely, J. Chem. Phys. 35, 105 (1961).
- 18 Ya.K. Syrkin. Zhurnal Structurnoi Khimii, 1, 389 (1960).
- 19 L. Cattalini, U.Croato, S. Degetto and E. Tondello, Inorg. Chim. Acta Reviews, 5, 19 (1971).
- 20 E.H.P. Cordfunke, o.c., pág. 68.
- 21 B. Belbeoch, J.C. Boivineau and P. Perio, J. Phys. Chem. Solids 28, 1267 (1967).
- 22 B. Belbeoch, C. Piekarski and P. Perio, Acta Cryst. 14, 837 (1961).
- 23 P. Jolibois, Compt. Rend. 224, 1395 (1947).
- 24 J.M. Leroy and G. Tridot, Compt. Rend. (C) 262, 114 (1966).
- 25 B.O. Loopstra, Acta Cryst 17, 651 (1964).
- 26 H.R. Hoekstra, S. Siegel, L.H. Fuchs and J.J. Katz, J. Phys. Chem. 59, 136 (1955).

- 27 M.D. Karkhanavalla and A.M. George, J. Nucl. Mat. 19, 263 (1966).
- 28 B.O. Loopstra, J. Nucl. Mat. 29, 354 (1969).
- 29 M.S. Rodriguez de Sastre, J. Phillippot and C. Moreau, CEA-R-Report 3218 (1967).
- 30 H.R. Hoekstra and S.Siegel, J. Inorg. Nucl. Chem. 18, 154 (1961).
- 31 E.H.P. Coodfunke, J. Inorg. Nucl. Chem. 23, 285 (1961).
- 32 E.H.P. Coodfunke and A.A. van der Giessen, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 553 (1963).
- 33 J.J. Kazt and M.D. Gruen, J. Am. Chem. Soc. 71, 2106 (1949).
- 34 S. Siegel, H.R. Hoekstra and E. Sherry, Acta Cryst. 20, 292 (1966).
- 35 C. Keller, M.T.P. International Review of Science. Inorganic Chemistry. Serie one, Vol. 7 "Lanthanides and Actinides". Cap. 2, pág. 154 (1972).
- 36 V.I. Spitsyn, E.A. Ippolitova, K.M. Efremova and Yu. P. Simanov, Investigations in the Field of Uranium Chemistry. ANL-TRANS-33 USAEC (1961). 142.
- 37 J.A. Herrero, R.M. Rojas, J. Bermudez y E. Gutierrez, Anales de Química 69, 471 (1973).

- 38 J. Bermudez Polonio, R.M. Rojas y E. Criado, *Anales de Química* 67, 1193 (1971).
- 39 J.A. Herrero, J.B. Polonio and E. Gutierrez, *Anales de Química* 71, 588 (1975).
- 40 C. Keller, o.c. pág. 54.
- 41 H.R. Hoekstra and R.H. Marshall. "Lanthanide/Actinide Chemistry" *Advan. Chem. Ser.* 71, 211 (1967). (Washington, D.C. American Chemical Society).
- 42 E.A. Ippolitova, Yu.P. Simanov, L.M. Kovba, G.P. Polumina e I.A. Bereznikova. Investigations in the field of Uranium Chemistry. ANL-TRANS-33 (1961).
- 43 C. Brissi, *Ann. Chim. (Rome)* 53, 325-32 (1963).
- 44 W.L. Marshall and J.S. Gill, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 277 (1964).
- 45 T. Fujino and K. Naito, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 627 (1970).
- 46 S. Kemmler-Sach and W. Rudorff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 354, 225 (1967).
- 47 S. Kemmler-Sach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 358, 226 (1968).
- 48 A. Negro and I. Amato, *J. Less-Common Metals* 19, 159 (1969).
- 49 I. Amato and A. Negro, *J. Les-Common Metals* 20, 37 (1970).

- 50 L.V. Azaroff and M.J. Buerger. "The Powder Method in x-Ray Crystallography". Mac-Graw Hill Book Company Inc (1968).
- 51 M. Tsutsui. "Characterization of Organometallic Compounds", Interscience Publishers New York (1969) pág. 50-52.
- 52 R.M. Rojas, J. Bermudez and E. Criado, J. Thermal Anal. 3, 277 (1971).
- 53 A. Ferrari, L. Calvaca and M.E. Tani, Ann. Chim. 48, 1244 (1958).
- 54 F. Caujolle, Bull. Soc. Chim. (5), 7, 25 (1940).
- 55 E. Gagliardi and H. Reimers, Microchim. Acta 6, 784 (1957).
- 56 T.L. Davis and A. Logan, J. Am. Chem. Soc. 62, 1276 (1940).
- 57 F. Pregl and Roth. "Quantitative Organische Mikroanalysis", Springer Viena 1958, pág. 34-79.
- 58 I.M. Kolthoff y E.B. Sandell. "Tratado de Química Analítica cuantitativa". Nigar S.R.L. Buenos Aires, pág. 765.
- 59 J. Arenas Rosado, R.M. Rojas and J. Bermudez Polonio, Anales de Química 66, 339 (1970).

- 60 J.T. Clerc, R. Dohner, W. Sauter and W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 46, 2369 (1963).
- 61 Ficha 2-0276 ASTM Index, Donnay and Nowacki Crystal Data.
- 62 C. Duval. "Inorganic Thermogravimetric Analysis". Elsevier Publishing Company 1963, pág. 319.
- 63 J.A. Herrero, Tesis doctoral. Universidad Complutense. Madrid (1976).
- 64 R.M. Rojas. Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid. 1973.
- 65 J.F. Arenas, R.M. Rojas y J. Bermudez, *Anales de Química* 69, 869 (1973).
- 66 C.L. Gars and K.V. Narasimham, *Spectrochimica Acta* 26 A, 627 (1975).
- 67 B. Mentzen e G. Giorgio, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 1509 (1970).
- 68 L. Sacconi, G. Coroti and P. Paoletti, *J. Chem. Soc.* IV, 4258 (1958).
- 69 B. Kim, Ch. Miyake and S. Imoto, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36, 2015 (1974).
- 70 K. Nakamoto. "Infrared spectra of inorganic and coordination compounds". Wiley Inter Cience. New York, 1970, pág. 166.

71 J.R. Ferran and A. Walker, J. Chem. Phys. 45, 550 (1966).